ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 MARS 1957.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **PAUL MONTEL** signale à l'Académie la présence de M. **GEORGES KUREPA**, Professeur à l'Université de Zagreb, et M. **JEAN LERAY** celle de M. **SERGE SOBOLEV**, Membre de l'Académie des sciences de l'U. R. S. S., Professeur à l'Université de Moscou. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la purification très poussée du fer par la méthode de la « zone fondue ».* Note (*) de MM. **JEAN TALBOT**, **PHILIPPE ALBERT** et **GEORGES CHAUDRON**.

Le fer pur que nous avons préparé au laboratoire de Vitry par électrolyse a permis de mettre en évidence de nouvelles propriétés du fer et notamment son aptitude particulière à donner lieu au phénomène de polygonisation [1], [2]. Afin de poursuivre de nouvelles recherches sur les propriétés du fer, nous avons appliqué à ce métal la méthode de purification par la « zone fondue ».

Des essais préliminaires nous ont conduits à utiliser des nacelles de chaux très pure frittée; parmi tous les matériaux réfractaires, dont nous disposions, celui-ci nous est apparu comme étant le moins réactif.

Nous avons traité un alliage Fe — ^{60}Co avec une vitesse de déplacement de la zone de 1,7 cm à l'heure et nous avons constaté après quatre passages de celle-ci que nous n'obtenions qu'une très faible purification en ^{60}Co. Nous avons alors choisi une vitesse de déplacement plus lente de 6 mm à l'heure.

Un barreau de fer pur électrolytique de 34 cm de longueur a été soumis à neuf passages, à la vitesse que nous venons d'indiquer. La zone fondue dans les conditions de nos expériences, avait une longueur comprise entre 2 et 3 cm. La nacelle de chaux reposait sur un support de silice; elle était

placée dans un tube de silice transparente en atmosphère d'argon purifié et sous une pression de 650 mm environ.

Les tableaux I et II montrent que nous avons obtenu une purification importante pour un grand nombre d'éléments, et en particulier les teneurs en oxygène, soufre et phosphore sont extrêmement faibles. Toutefois dans nos prochaines expériences, nos efforts devront porter sur une élimination encore plus complète du carbone.

Tableau I.

	Fer électrolytique de départ.	Fer purifié par « zone fondue ». Tête du barreau.	Queue du barreau.
Oxygène	40	3	60
Carbone	40	25	25 à 66
Soufre	15	5,4	–
Phosphore	1 à 2	0,05	–

(Teneurs exprimées en parties par million).

Tableau II.

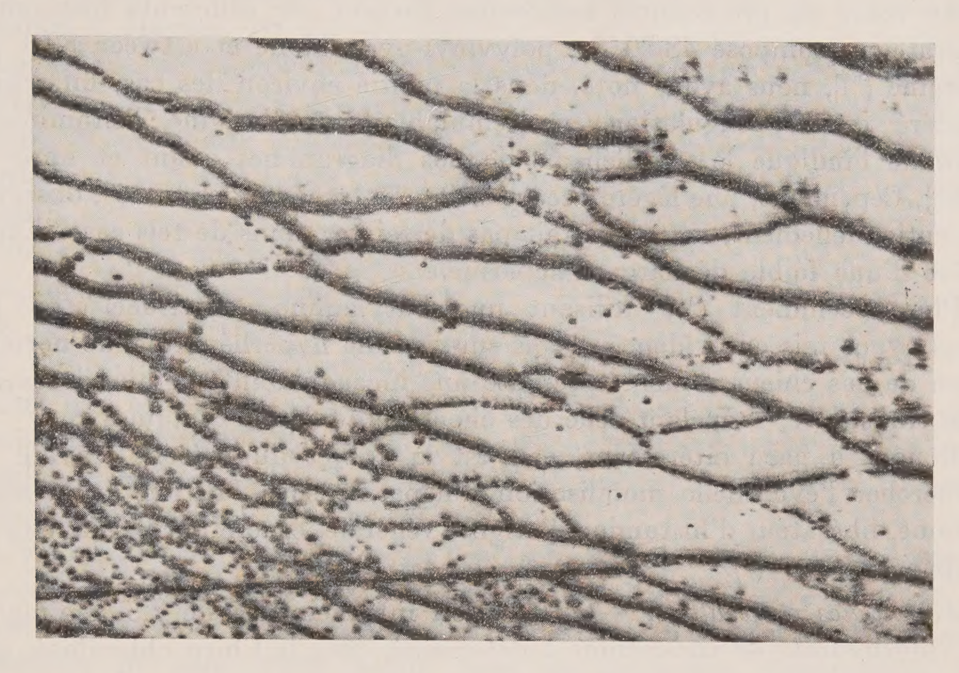
Analyse systématique après irradiation à la pile atomique ([1]).

		Fer électrolytique.	Fer purifié par zone fondue.
Groupe SCu	Période 12 à 20 h	30 000	6 000
	» 3-4 jours	600	600
	» longue	25	6
Cuivre		4,5 p.p.m.	1 p.p.m.
Groupe MnO_2	Période 2,6 h	1 500	1 500
	» longue	1 500	180
Manganèse		0,25 p.p.m.	0,25 p.p.m.
Groupe nickel : nickel		75 »	45 »
» cobalt : cobalt		≤0,5 »	≤0,5 »
Calcium		–	≤5 »

Les radioactivités sont données en impulsions par minute pour 1 g de fer
Pour les impuretés dosées, les teneurs sont données en parties par million.

Ce fer est apparu avec des propriétés particulièrement intéressantes. Comme dans le cas du fer électrolytique ([2]), le fer de zone fondue possède une très grande aptitude à se polygoniser; sa sous-structure est particulièrement facile à mettre en évidence par micrographie. Elle présente, de plus, un aspect tout à fait caractéristique : en effet, comme on peut le remarquer sur la figure, les espaces entre chaque contour ne sont pratiquement pas attaqués, ce qui est évidemment l'indice d'une grande perfection cristalline de chaque bloc de la structure. Cette perfection physique

et chimique est également mise en évidence par d'autres propriétés : l'oxygène a une solubilité quasi nulle dans ce fer et, d'autre part, les quan-



Fer purifié par zone fondue polygonisé par recuit après écrouissage de 3 %
(grossissement 600 et attaque au picral).

tités d'hydrogène cathodique introduites par électrolyse sont de beaucoup les plus basses qui aient été mesurées (³), (⁴).

(*) Séance du 11 mars 1957.

(¹). J. Talbot, Ph. Albert, M. Caron et G. Chaudron, *Revue de Métallurgie*, 50, 1953, p. 817.

(²) J. Talbot, C. de Beaulieu et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2162.

(³) R. Sifferlen, *Comptes rendus*, 254, 1957, p. 1192.

(⁴) S. Besnard et J. Talbot, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1193.

PHYSIOLOGIE. — *Sur la décharge d'héparine chez le Chien traité par la sinoménine.*

Note de M. Léon Binet et Mlle Denise Quivy.

L'injection de sinoménine, alcaloïde libérateur d'histamine, détermine chez le Chien chloralosé une hypotension très marquée, qui s'accompagne parfois d'un retard de coagulation; dans quatre cas sur sept, ce défaut, corrigé par la protamine, est dû à une décharge d'héparine. Chez de tels animaux, le choc peptonique ultérieurement réalisé est considérablement atténué.

Le fait que l'histamine et l'héparine coexistent dans les labrocytes

(Mastzellen) nous a incités à rechercher si les substances libératrices d'histamine entraînaient *ipso facto* une décharge d'héparine.

Au cours de précédentes recherches portant sur différents histamino-libérateurs [composé 48/80 ([1]), polyvinyl-pyrrolidone et « tween 80 » ([2]), papaïne ([3])], nous avons noté, dans la moitié environ des cas, un retard modéré de la coagulation, vraisemblablement d'origine histaminique (comme l'indique le parallélisme de nos diagrammes avant et après le choc). Cependant, une légère accentuation de la pente des tracés, observée exceptionnellement, ne permettait pas de rejeter, dans de tels cas, l'hypothèse d'une faible décharge d'héparine.

Plus récemment ([4]), utilisant une butylamine substituée (1935 L), nous avons mis en évidence, 3 fois sur 11, une hyperhéparinémie notoire. L'un de nos chiens a même présenté une incoagulabilité totale, de caractère transitoire, rappelant celle des chocs peptoniques typiques.

Il nous a paru intéressant, et c'est là l'objet du présent travail, de rechercher l'éventuelle mobilisation d'héparine sous l'action de la sinoménine, libérateur d'histamine d'origine végétale, étudié par S. Mayeda ([5]) et par L. Arvy ([6]).

Techniques et résultats. — L'injection intraveineuse de 1,5 à 2 mg/kg de chlorhydrate de sinoménine a déterminé, chez le Chien chloralosé, une hypotension presque immédiate, très marquée, persistant 20 à 60 mn.

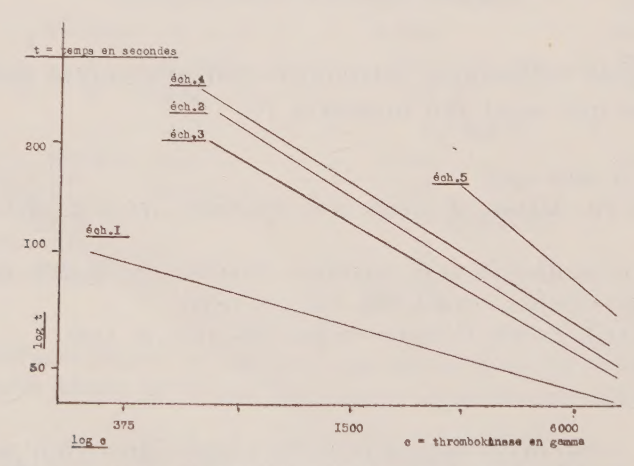


Fig. 1. — Temps de coagulation de plasmas citratés de Chien.

Éch. 1 : témoin; Éch. 2 et 3 : respectivement 6 et 46 mn après injection de sinoménine; Éch. 4 et 5 : 8 et 45 mn après injection de peptone. L'intervalle entre les deux chocs est de 48 mn. On note, en 3 l'atténuation de l'hypocoagulabilité consécutive à l'administration de sinoménine; une seconde décharge d'héparine se manifeste; en 4 et 5, après peptone.

Dès que la pression artérielle était redevenue voisine de la normale, l'animal recevait ensuite une dose choquante (0,1-0,2 g/kg) de peptone de Witte. Chez tous les animaux préalablement traités par la sinoménine, l'intensité

et la durée de la chute tensionnelle après peptone étaient considérablement réduites; ce phénomène, dit de tachyphylaxie croisée, n'avait pas échappé à Mayeda ([5]).

La vitesse de coagulation a été mesurée, selon notre technique habituelle, en présence de diverses doses d'activateur (extrait cérébral de Chien), et les points expérimentaux, portés sur papier bi-logarithmique, s'inscrivent sur une droite. Ainsi, à chaque plasma correspond un tracé linéaire.

Nos résultats ont été les suivants :

a. coagulabilité inchangée : 2 cas;

b. retard (avec tracés parallèles) : 3 cas;

c. retard (avec accentuation de pente) : 4 cas.

Une des expériences du groupe *c* est résumée dans la figure 1, qui comprend cinq tracés correspondant aux cinq plasmas provenant de sang artériel prélevé au cours de l'essai, qui comporte deux épreuves successives : sinoménine, puis peptone.

L'examen de cette figure permet de déceler l'existence de deux décharges successives d'héparine, respectivement sur les plasmas 2 et 4-5.

Les figures 2 et 3 montrent la normalisation des plasmas 2 et 4 par l'addition *in vitro* d'une petite dose de protamine (antagoniste de l'héparine).

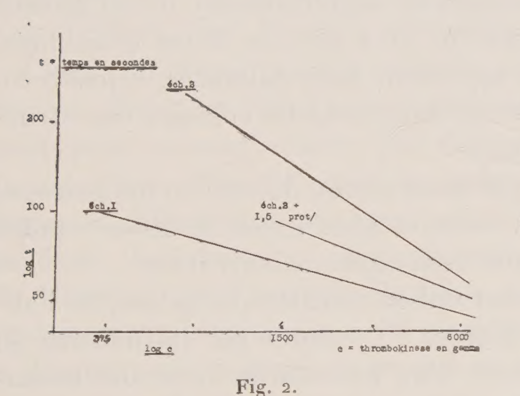


Fig. 2.

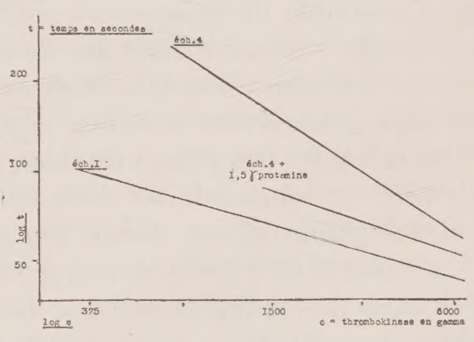


Fig. 3.

Temps de coagulation de plasmas de Chien

Épreuve à la sinoménine. Éch. 1 : témoin; Ech. 2 : après sinoménine; Éch. 2 : + 1,5γ de protamine (se rapproche de l'échelle témoin).

Épreuve à la peptone. Éch. 1 : témoin; Éch. 4 : après peptone; Éch. 4 : + 1,5 γ de protamine (se rapproche de l'échelle témoin).

Cette expérience est d'ailleurs la seule dans laquelle l'administration de peptone ait déterminé une hypocoagulabilité. Dans les huit autres, même si la sinoménine n'a pas retardé la coagulation, on n'observe après peptone aucune modification dans un sens ni dans l'autre.

Ainsi donc, la sinoménine, comme le 1935 L ([4]) déclenche parfois chez

le Chien, une décharge d'héparine typique. Avec les autres libérateurs d'histamine précédemment étudiés ([1]), ([2]), ([3]), la légère hypocoagulabilité observée paraît imputable à l'histamine seule.

([1]) D. Quivy, *J. Physiol.*, **47**, 1955, p. 267-269.
([2]) D. Quivy, *Arch. int. Pharmacodyn.*, **105**, 1956, p. 429-437.
([3]) L. Binet et D. Quivy, *C. R. Soc. Biol.*, **150**, 1956, p. 303-307.
([4]) L. Binet et D. Quivy, *C. R. Soc. Biol.*, **150**, 1956 (sous presse).
([5]) *Jap. J. Pharmacol.*, 5, 1953, p. 62-72 et 73-81.
([6]) *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1442.

BACTÉRIOLOGIE. — *Structure des colonies du* Nocardia ivorensis.

Note de MM. **Raoul Combes**, **Jacques Kauffmann** et **Bernard Vazart**.

L'étude des coupes faites dans les colonies du *Nocardia ivorensis* développées sur milieu synthétique gélosé montre que la transformation des filaments mycéliens en éléments coccoïdes s'y effectue dans des îlots répartis suivant des zones de différenciation localisées, déterminant dans les colonies une structure organisée suivant certaines règles.

L'étude de la structure du *Nocardia ivorensis* décrit dans une précédente Note ([1]) nous a conduits à constater que l'évolution des filaments mycéliens en éléments coccoïdes ne se produit ni uniformément ni au hasard dans l'ensemble de chaque colonie, au fur et à mesure de sa croissance, mais qu'elle s'effectue dans des îlots mycéliens bien délimités, répartis en zones de différenciation localisées, déterminant dans les colonies une structure organisée suivant certaines règles.

L'examen des très jeunes colonies, par observation directe au microscope, puis celui de coupes faites dans des colonies plus âgées, à divers stades du développement, ont donné lieu aux constatations suivantes :

Une colonie de 2 jours, développée sur milieu synthétique gélosé, où l'aliment carboné est représenté par du glucose ([1]), colorée par la fuchsine ou le bleu de méthylène, se montre formée d'un buisson de structure homogène constitué de très minces filaments ramifiés. Ces filaments sont Gram-positifs.

Une coupe faite perpendiculairement à la face supérieure dans la région médiane d'une colonie de 5 jours, encore incolore, fixée par le liquide de Carnoy, présente également une structure homogène (*fig.* 1); les filaments ramifiés qui la constituent forment un mycélium dense Gram-positif.

L'examen de coupes pratiquées dans une colonie de 6 jours, à la surface de laquelle est apparue une tache brun clair ([1]), montre que cette tache correspond à un renflement de la face supérieure et à une transformation des filaments mycéliens constituant cette région en éléments coccoïdes.

A ce stade la structure de la colonie a donc cessé d'être homogène; dans les préparations traitées par la méthode de Gram, la partie correspondant à la tache brune superficielle (en noir sur la figure) apparaît constituée de formes cocci Gram-positives se détachant sur un réseau mycélien Gram-négatif; le reste de la colonie est formé d'un mycélium qui, lui aussi, est Gram-négatif.

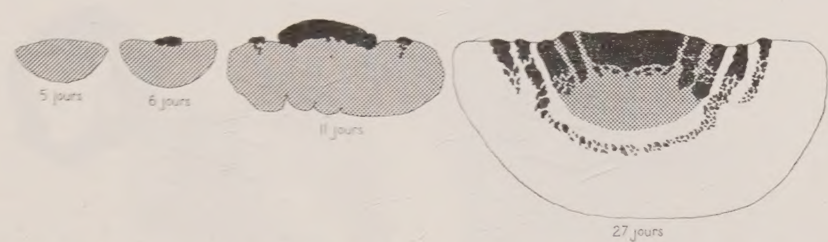


Fig. 1. — Schémas de coupes médianes, perpendiculaires à la face supérieure, dans des colonies de 5, 6, 11 et 27 jours. En noir, régions à éléments coccoïdes. En grisé, mycélium dépourvu de ces éléments et prenant bien les colorants. En blanc, mycélium sans formes cocci et ne retenant que faiblement les colorants. (G × 20).

La formation d'éléments coccoïdes dans les filaments mycéliens ne commence pas en même temps dans l'ensemble de la tache brune superficielle, ni au hasard; elle débute dans des îlots de mycélium nettement délimités, qui deviennent progressivement de plus en plus nombreux, s'accroissent, puis finissent par confluer.

L'examen de coupes non colorées permet de constater que, dans chacun de ces îlots, les filaments mycéliens et les éléments coccoïdes qu'ils produisent se sont teintés par l'apparition d'un pigment noir. Ces îlots de mycélium offrent l'aspect de pelotons, le plus souvent de forme sphérique, se distinguant par leur coloration du reste du mycélium demeuré incolore. Le diamètre des éléments coccoïdes a été déterminé par M. Giuntini, de l'Institut Pasteur, sur des photographies prises par lui au microscope électronique; il s'agit de particules sphériques (*fig.* 2) dont le diamètre est compris entre 0,8 et 0,9 μ.

Dans les colonies un peu plus âgées (11 jours), une coupe médiane perpendiculaire à la face supérieure montre de part et d'autre de la tache centrale, riche en formes cocci, deux petits renflements présentant les mêmes caractères que cette dernière. Ils correspondent au premier cercle noir apparu à ce stade ([1]) à la surface des colonies; ces renflements sont eux aussi constitués d'un mycélium producteur d'éléments coccoïdes.

Dans les coupes faites parallèlement à la face supérieure, les plus superficielles présentent une plage circulaire centrale, formée d'un mycélium presque totalement transformé en éléments coccoïdes, entourée d'un anneau de même nature. Les coupes pratiquées au niveau de régions plus

profondes se distinguent par une plage circulaire centrale et un anneau périphérique à un stade de transformation moins avancé; l'évolution des filaments mycéliens en éléments coccoïdes y est encore localisée en îlots distincts, séparés les uns des autres par du mycélium dépourvu de ces éléments (*fig.* 3 et 4).



Fig. 2. — Photographie d'un élément coccoïde au microscope électronique. (G × 12 000).

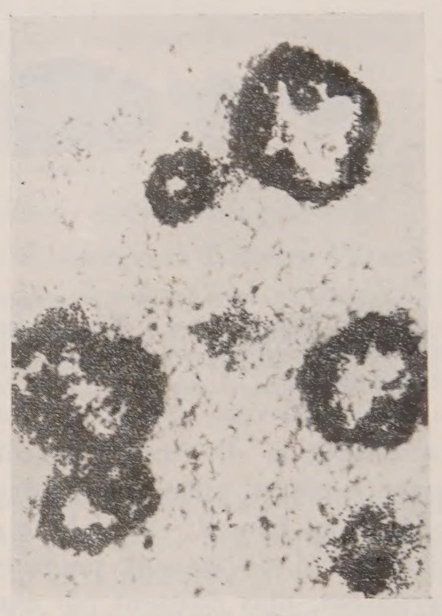


Fig. 3. — Groupe d'îlots à éléments coccoïdes. (G × 500).

Dans les coupes médianes faites perpendiculairement à la face supérieure d'une colonie de 27 jours, le nombre des renflements superficiels correspondant à des cercles de mycélium se transformant en éléments coccoïdes s'est accru autour de la masse centrale, et chacun d'eux s'enfonce à l'intérieur de la colonie plus avant qu'au stade précédent. A l'extrémité inférieure de ces régions on retrouve les groupes d'îlots isolés observés dans les colonies plus jeunes. On constate en outre qu'au-dessous de l'un de ces cercles superficiels la transformation d'îlots du mycélium en éléments coccoïdes s'est étendue vers les parties profondes de la colonie, puis a gagné le centre de cette dernière, constituant une assise continue en forme de coupe, qui traverse toute la colonie dans sa région médiane. L'existence de cette assise est très constante; elle a été retrouvée dans toutes les colonies examinées après un développement d'une durée supérieure à trois semaines. A ce stade les formes cocci sont Gram-positives et les filaments mycéliens Gram-négatifs; le mycélium qui constitue la région centrale supérieure (en grisé sur la figure 1) fixe bien les colorants, tandis que le reste du mycélium (en blanc sur la figure) ne les fixe que très faiblement.

Nous avons indiqué, en décrivant le *Nocardia ivorensis* [1], que chez les colonies âgées de plusieurs semaines, croissant sur milieu synthétique glucosé et gélosé, il se développe autour de la partie principale noire de chaque colonie des ramifications rayonnantes grisâtres, formant à cette dernière une couronne plus ou moins régulière, à la surface de laquelle appa-

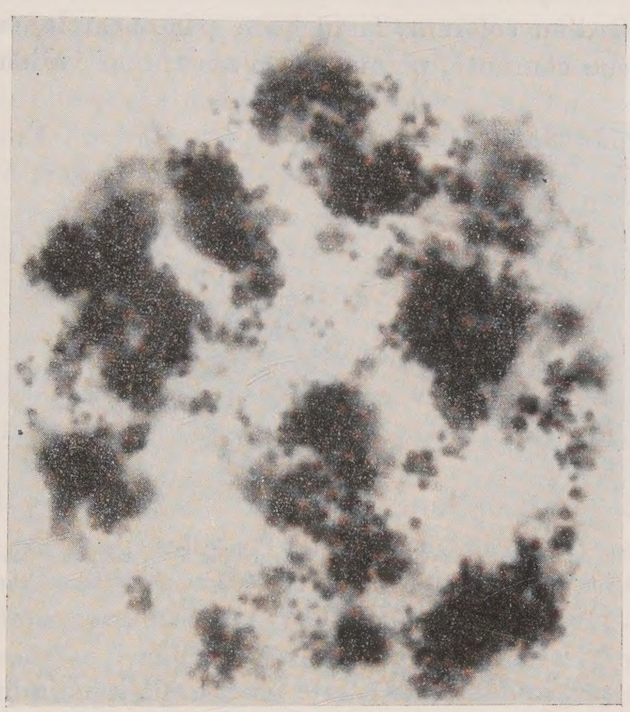


Fig. 4. — Photographie d'un îlot. (G × 2 500).

raissent des zones concentriques brunes noircissant rapidement. Ces dernières naissent sous forme de nombreux granules superficiels bruns, qui s'accroissent puis tendent à confluer en rubans circulaires continus. Les coupes faites dans cette couronne montrent qu'il s'agit encore là d'îlots mycéliens pourvus de pigment noir subissant la transformation en éléments coccoïdes.

Il a été également mentionné que ces ramifications rayonnantes peuvent se prolonger dans le milieu gélosé au-delà de la couronne visible, par un mycélium d'une extrême ténuité, non visible au sein de la gélose, mais qui manifeste sa présence en produisant à sa surface une multitude de granules noirs de taille variable. La photographie de la figure 5 représente une partie de deux colonies confluentes âgées de 3 mois; on y distingue les trois régions précédemment décrites : à gauche, la région centrale noire, puis la couronne plus claire qui prolonge cette dernière, avec ses îlots à éléments coccoïdes noirs superficiels, les uns isolés, les autres confluant

en un ruban circulaire continu; enfin, au-delà de la couronne visible, un semis de grains noirs isolés les uns des autres, de tailles diverses; ces grains paraissent émerger à la surface du milieu gélosé sans avoir de rapports entre eux; ils sont en réalité produits par un mycélium commun, prolongeant celui qui constitue la couronne, mais devenu dans cette région d'une telle ténuité qu'il n'est pas visible directement; l'introduction dans le milieu gélosé d'un colorant, la fuchsine par exemple, suivie d'un long lavage dans l'eau courante, permet de le mettre en évidence.

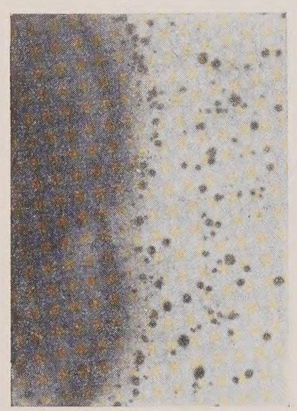


Fig. 5. — Photographie de deux colonies confluentes âgées de trois mois. (G × 20).

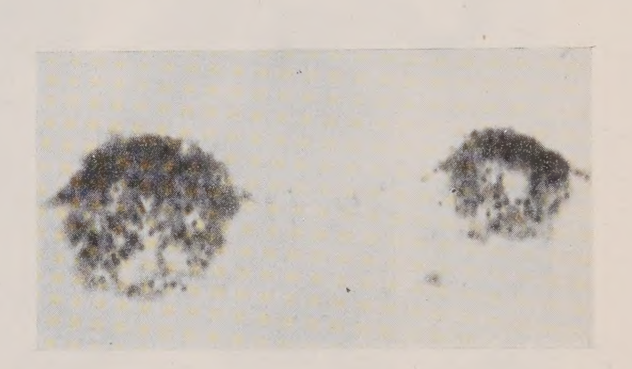


Fig. 6. — Photographie d'une coupe perpendiculaire à la surface de la gélose dans la région périphérique d'une colonie de trois mois. (G × 1 000).

Les coupes pratiquées dans cette partie périphérique des colonies, perpendiculairement à la surface du milieu gélosé, montrent que chacun des granules noirs superficiels est un îlot mycélien rempli d'éléments coccoïdes, sorte de poche incluse dans un mycélium ne fixant que faiblement les colorants. Ces poches sont surtout localisées à la surface du mycélium; très rares sont celles qui se différencient au-dessous de cette surface. La figure 6 montre une photographie de l'une de ces coupes, colorée par la fuchsine; deux poches à éléments coccoïdes y sont visibles, ayant fixé normalement le colorant, portées à la surface du milieu gélosé par un mycélium qui, lui, ne s'est que très faiblement coloré.

En conclusion, les colonies du *Nocardia ivorensis* cultivé sur milieu synthétique glucosé et gélosé, qui sont en réalité des individus, sont caractérisées par une localisation de la production des éléments coccoïdes dans des îlots du mycélium, aboutissant à la différenciation de sortes de poches remplies de ces éléments, ainsi que par la coloration noire de ces formations. Le lieu de plus grande précocité de la différenciation, et de plus grande rapidité d'évolution de ces îlots, est la région centrale de la partie supérieure des colonies. En surface, à partir de cette région, la différenciation

des îlots se fait suivant des zones alternantes les unes précoces et à évolution rapide, les autres plus tardives et à évolution lente. Il en résulte l'apparition à la surface des colonies, de zones circulaires de plus grande différenciation, colorées en noir par le mycélium et les éléments coccoïdes qui les constituent, alternant avec des zones de différenciation plus lente ou plus incomplètes, de couleur claire, dont la plus externe présente une formation d'éléments coccoïdes noirs limitée à des poches dispersées à la surface du mycélium. En profondeur, la différenciation s'arrête rapidement, sauf au niveau de l'une des zones circulaires actives, dont le fonctionnement se poursuit jusqu'à produire une assise en forme de coupe, qui s'étend de façon continue à travers toute la colonie.

(1) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 821.

CANCÉROLOGIE. — *Actions inverses de l'hyaluronidase et d'un sérum antihyaluronidase sur l'évolution du carcinome mammaire chez la Souris.* Note de MM. **Antoine Lacassagne, Jean Loiseleur** et **Georges Rudali.**

1. Après la découverte des « facteurs de diffusion » (1), parmi lesquels l'hyaluronidase est un des plus actifs (2), ce dernier enzyme a servi à de nombreuses expériences de cancérologie. Il était séduisant d'attribuer à sa production dans certaines tumeurs malignes, la tendance de celles-ci à envahir les tissus environnants et à donner des métastases. A ce point de vue, les résultats publiés furent d'abord contradictoires; finalement, il a été reconnu qu'il n'existe pas de relation entre la présence d'un facteur de diffusion dans les tumeurs et leur malignité (3). De même, la croissance des implants cancéreux n'est pas modifiée par des injections d'hyaluronidase aux animaux greffés (4).

En revanche, un résultat démonstratif a été obtenu sur une tumeur particulière, le fibrome du Lapin, provoquée par le virus de Shope. L'inoculation, dans la peau, au moyen d'un mélange du virus soit avec de l'hyaluronidase, soit avec une antihyaluronidase, donna des effets inverses : dans le premier cas, les fibromes apparurent plus tôt et se développèrent plus vite que ceux produits par l'inoculation du seul virus; dans le second, au contraire, la croissance des tumeurs fut tardive et ralentie (5).

2. Disposant d'un sérum antihyaluronidase (6), nous avons entrepris une expérience analogue, mais avec des animaux atteints d'un cancer déjà constitué, afin de rechercher s'il serait possible d'empêcher ou de retarder les progrès de la maladie. Pour cela, nous avons utilisé des souris de la lignée R III.

Dans cette souche (comme dans toutes celles prédisposées au carcinome

de la mamelle sous les influences combinées de facteurs génétiques, d'une hormone œstrogène, et d'un agent assimilable à un virus), il se produit chez les femelles, à mesure qu'elles vieillissent, des altérations des glandes mammaires. Certains des bourgeons épithéliaux, qui présentent — sous l'influence de la folliculine — une prolifération physiologique temporaire à l'occasion des cycles œstriens et des gestations, deviennent permanents, sous forme de reliquats dans lesquels une activité cellulaire prolifératrice se maintient. Après quelques mois, on retrouve, disséminées dans les mamelles lorsqu'on les examine au microscope, des formations lobulo-alvéolaires présentant différents stades intermédiaires entre l'hyperplasie simple et le nodule adénomateux. A partir de 6 mois d'âge environ, un de ces nodules est apte à subir la transformation maligne. Dans ce cas, il va désormais croître rapidement et donner une tumeur appréciable à l'examen de l'animal.

3. Chez chacune des 60 souris ayant servi à l'expérience, une tumeur cancéreuse s'était manifestée à un âge variable entre 5 et 16 mois (en moyenne au 7e mois). Dès que le diagnostic devint indiscutable, la tumeur fut extirpée. Après cicatrisation, les animaux furent utilisés de quatre façons différentes : *a*. 22 ne subirent aucune espèce de traitement; *b*. 4 reçurent chaque jour, pendant deux semaines, une injection intramusculaire de 0,1 ml de sérum frais de lapin normal; *c*. 7 furent traités à l'hyaluronidase d'origine animale (testicule de taureau), injectée intramusculairement à la dose de trois unités par jour pendant deux semaines; *d*. 27 furent injectés chaque jour pendant deux semaines avec 0,1 ml de sérum antihyaluronidase.

Le tableau ci-dessous résume les résultats de l'expérience :

Traitement.		Nombre d'animaux.	Apparition d'une nouvelle tumeur. Nombre d'animaux en ayant développé une ou plusieurs (*).	Pourcentage.
Témoins	O	22	11 (13)	50
	Sérum normal	4	2 (3)	
Hyaluronidase		7	6 (13)	85,7
Sérum antihyaluronidase		27	7 (7)	25,9

(*) Les chiffres entre parenthèses correspondent au nombre total des nouvelles tumeurs apparues chez les animaux après ablation de la première.

Les actions, d'une part excitante de l'hyaluronidase et d'autre part inhibitrice du sérum antihyaluronidase, sont nettement mises en évidence.

Deux interprétations viennent à l'esprit : les substances injectées exerceraient leur effet soit sur le virus, soit sur le tissu conjonctif péri-canaliculaire.

Il semble que la première hypothèse, d'après laquelle le facteur de diffusion faciliterait la dissémination du virus dans les mamelles, doive être écarté. En effet, on sait que cet agent est largement répandu dans l'ensemble de l'organisme, puisque la contamination peut se faire non seulement par le moyen de tissu tumoral, mais aussi au moyen de différents organes de l'animal.

L'enzyme exerce une action bien connue sur la substance fondamentale du tissu conjonctif. Il produit la dépolymérisation d'un muco-polysaccharide, l'acide hyaluronique, dont la viscosité contribue à conférer aux membranes basales leur résistance. On peut admettre qu'il relâcherait la barrière opposée par l'espèce de capsule périnodulaire qui empêche la multiplication des cellules en voie de transformation maligne dans les micronéoplasmes des mamelles, et permettrait ainsi l'accélération de la croissance tumorale. Inversement, en neutralisant l'hyaluronidase naturelle du tissu conjonctif ambiant, le sérum antihyaluronidase renforcerait la barrière conjonctive.

Quoiqu'il en soit de l'interprétation des faits ici rapportés, il semble qu'un sérum antihyaluronidase mériterait d'être essayé comme moyen de traitement palliatif de certains cancers.

(1) F. Duran-Reynals, *C. R. Soc. Biol.*, 99, 1928, p. 6.
(2) K. Meyer, R. Dubos et E. M. Smyth, *Proc. Soc. exp. Biol. and Med.*, 34, 1936, p. 816.
(3) C. Dux, M. Guérin et F. Lacour, *Bull. Soc. franç. étude Cancer*, 35, 1948, p. 427.
(4) J. Seifter et G. H. Warren, *Proc. Soc. exp. Biol. and Med.*, 74, 1950, p. 796.
(5) J. M. Pearce et A. F. Lasorte, *Ibid.*, 86, 1954, p. 573.
(6) J. Loiseleur, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2187.

(*Institut Pasteur et Institut du Radium, Paris.*)

ALGOLOGIE. — *Sur deux espèces nouvelles d'Ulvacées de la côte occidentale du Maroc.* Note de M. **Pierre Dangeard**.

Au cours de récents voyages au Maroc, nous avons pu reconnaître dans cette région la présence de deux espèces d'Ulvacées, apparemment nouvelles.

On sait que la différence entre le genre *Ulva* et le genre *Enteromorpha* n'est pas très marquée et qu'il existe, en particulier, certaines formes rattachées par les auteurs tantôt à l'un de ces genres, tantôt à l'autre, avec, semble-t-il, les meilleures raisons : c'est le cas de l'*Enteromorpha* ou *Ulva Linza* (L.) J. Ag. dont on a pu dire qu'elle pouvait aussi bien être envisagée comme une Ulve que comme une Enteromorphe.

Or nous avons observé au Maroc, dans la région de Rabat, une Ulvacée qui possède également des caractères intermédiaires entre les deux genres.

Nous la rattachons néanmoins au genre *Enteromorpha*, en raison de l'habitude qui a prévalu en France et qui nous paraît justifiée, de rattacher au genre *Enteromorpha* les formes à stipe tubuleux, même si leur lame est diplostromatique comme chez les *Ulva*. Nous décrivons donc cette espèce nouvelle sous le nom d'*Enteromorpha flabellata*.

Il s'agit d'une algue généralement grégaire, dont les thalles associés forment des coussinets à base plus ou moins ensablée. Elle commence par être filiforme, tubuleuse, cylindrique, longuement atténuée à la base, puis elle s'élargit dans le haut qui prend une forme triangulaire.

Finalement elle développe une lame étalée en éventail et ressemblant à celle d'une *Ulva*, lame qui se plisse et se contourne à mesure qu'elle s'élargit tout en possédant encore à la base un stipe aminci. La partie élargie, ulvoïde, présente une structure à deux lames étroitement accolées, en un mot elle est identique à celle d'une Ulve. Cependant, sur la marge, les deux lames se séparent comme cela se produit dans l'*Enteromorpha Linza*. L'épaisseur du thalle n'est que de 25 à 30 μ. Le stipe est tubuleux et se montre garni habituellement de nombreuses proliférations. Les cellules sont assez nettement alignées à la base des frondes, mais, dans la partie supérieure, les cellules sont habituellement disposées sans ordre. Le chromatophore montre le plus souvent deux pyrénoïdes, parfois un seul.

Cette algue ne peut être confondue avec l'*Enteromorpha Linza* en raison de sa taille très réduite et de sa lame en éventail, gaufrée et très contournée à l'état adulte. En outre, elle produit des éléments reproducteurs à deux cils qui sont probablement des gamètes, tandis que l'*Enteromorpha Linza*, d'après les auteurs, se reproduit uniquement par des zoospores.

Cet *Enteromorpha* présente une certaine variabilité, car, dans une station différente nous en avons trouvé une forme qui diffère du type de l'espèce par l'absence ou la rareté des proliférations au niveau du stipe. Cette forme était également presque dégagée à la base et très peu ensablée, ce qui expliquerait peut-être l'absence ou la rareté des ramifications du stipe. La base du stipe, par contre, donnait naissance à de nombreuses repousses, d'où un caractère cespiteux très accusé. Le stipe était robuste, constitué en grande partie par des faisceaux de rhizoïdes, ne laissant qu'une cavité virtuelle à la base.

Malgré sa lame diplostromatique du type *Ulva*, l'*Enteromorpha flabellata* est bien une Enteromorphe par son stipe tubuleux, au moins dans le haut, ainsi que par les proliférations habituelles sur le stipe, caractères qui ne s'observent pas dans le genre *Ulva*.

L'autre espèce d'Ulvacée, observée également à Rabat, se présente au contraire comme une *Ulva* typique, par son stipe court, comprimé et plein, dépourvu de proliférations et sa lame diplostromatique, même

dans la région marginale. En raison de sa forme nous proposons de le nommer *Ulva linearis*.

Cette espèce nouvelle d'*Ulva* formait un revêtement dense sur des blocs rocheux, au niveau le plus élevé, dans une station assez battue par la mer. C'est une *Ulva* de petite taille, à thalle allongé, rubané, atteignant 5-6 cm de long sur 5-6 mm de large. Ce thalle est généralement simple, parfois bifurqué, atténué à la base où il se fixe par un stipe court, aplati et non tubuleux. Le bord du thalle est le plus souvent gaufré, ondulé. Une coupe indique qu'on a affaire à une lame diplostromatique très mince (25-30 μ d'épaisseur), à cellules presque isodiamétriques. Sur le thalle, vu à plat, les cellules, assez petites, se montrent généralement alignées ayant 5-6 μ de large sur 10-12 μ de long, avec un chromatophore portant le plus souvent un, parfois deux, ou plus rarement trois pyrénoïdes. Des gamètes à deux cils avec un stigma se colorant en bleu par le liquide de Lugol, ont été observés. Les plantules jeunes sont filiformes partant en grand nombre d'un même point.

Quelques variations s'observent chez cet *Ulva linearis* : c'est ainsi que le thalle peut s'élargir dès la base et rester court ne prenant pas la forme rubanée. D'autres formes demeurent plus étroites, filiformes, en touffes denses.

Il ne peut être question de rattacher cet *Ulva* à l'*Ulva tæniata* Setchell, espèce d'Ulve également rubanée, mais de grande taille, des côtes pacifiques américaines. Les formes qui, exceptionnellement, ne s'allongent pas, pourraient être rapprochées de l'*Ulva californica* Wille, très petite espèce à stipe bien marqué, qui existe probablement d'ailleurs au Maroc.

Enteromorpha flabellata nov. sp. : *Frons parva, flabellata, sæpe valde implicata,* 1-2 cm *alta,* 2-3 cm *lata,* 25-30 μ *crassa, præter basim et marginem duobus laminis firmiter adjunctis constituta, sensim basi attenuata, stipitata. Stipes cavus, plus minusve basi solidus, plerumque simplex, sæpe prolificationibus instructus. Cellulæ plerumque sine ordine directæ,* 8-9 μ *latæ,* 10-12 μ *longæ, sæpe pyrenoideis duobus. Zoogameti duobus ciliis instructi.*

Ulva linearis nov. sp. : *Frons parva, tæniata,* 4-5 cm *alta,* 2-3 mm *lata,* 25-30 μ *crassa, margine sæpe sinuosa, sensim basi attenuata, stipitata. Stipes brevis, planus, solidus, complanatus; Cellulæ sæpe in ordines directæ,* 5-6 μ *latæ,* 10-12 μ *longæ, Chromatophoris sæpe pyrenoideo unico. Zoogameti duobus ciliis instructi.*

Les associations d'algues marines sont encore peu connues dans le détail sur les côtes du Maroc, c'est pourquoi nous indiquerons comment ces deux Ulvacées nouvelles s'insèrent parmi les algues caractéristiques des différentes associations que l'on peut distinguer à Rabat entre la digue du Bou-Regreg et le phare, dans une région d'étendue assez limitée et assez exposée. C'est ainsi qu'*Ulva linearis* participe à une association à *Bangia-*

Urospora-Ulothrix qui s'établit au niveau des plus hautes mers à la faveur du ressac; dans cette association les algues forment, au printemps, des tapis très fournis, plaqués sur les faces rocheuses exposées à l'aspersion par les vagues et protégées de l'insolation directe. Au cours de l'été certaines algues de ce niveau disparaissent (*Bangia*) ou se raréfient comme l'*Ulva linearis* et le *Blidingia minima* (Nægeli) Kylin.

L'*Enteromorpha flabellata* vit nettement plus bas, avec d'autres Ulvacées comme *Ulva lactuca* f. *crispa* P. D., sur des rochers plats, à quelque distance latéralement de cette zone très turbulente et son niveau correspond sensiblement à celui du *Fucus platycarpus* Thuret, observable plus loin encore sur le platier. Nous ajouterons que cette région, toujours assez battue, à proximité de la digue du Bou-Begreg est, d'autre part, caractérisée, au niveau moyen des marées, par des associations à *Ulva fasciata* Delile et à *Codium elongatum* Ag. et au niveau inférieur par une ceinture de *Cystoseira ericoides* Ag.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie le Fascicule II (1770-1775) de la *Correspondance* de Lavoisier, recueillie et annotée par René Fric, publiée sous le patronage de l'Académie des sciences avec le concours de l'Université du Delaware (U. S. A.), du Centre National de la Recherche Scientifique et des grandes Sociétés françaises de produits chimiques. Ce volume fait partie du Tome VII des *Œuvres de Lavoisier*.

M. **Aimé Coutagne** adresse en hommage à l'Académie deux Notes intitulées : 1° *Étude de quelques corrélations hydrométéorologiques régionales et de leur interprétation algébrique* (*extrait*); 2° *Contribution à la standardisation des données statistiques concernant l'hydrologie fluviale. Essai d'une « synthèse graphique » des caractéristiques d'un cours d'eau et de son bassin hydrographique.*

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **Robert Courrier** :

Union internationale des sciences biologiques. Série B (Colloques), n° 25 : *Atti del secondo Congresso internazionale di standardizzazione immunomicrobiologica, Roma*, 10-14 *settembre* 1956; n° 28 : *Convegno internazionale sui laboratori di biologia marina*. (*International Conference on marine biological laboratories*). *Roma* 18-23 *aprile* 1955.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Paul Santy** est élu Correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie, en remplacement de M. *Léon Bérard*, décédé.

DÉSIGNATIONS.

M. **Gaston Julia** est adjoint à M. **Arnaud Denjoy**, précédemment désigné, pour représenter l'Académie aux Cérémonies solennelles qui auront lieu à Amsterdam, du 6 au 9 mai 1958, à l'occasion du cent cinquantième anniversaire de la fondation de l'**Académie Royale Néerlandaise des sciences et des lettres**.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Sampling in Sweden. Contributions to the Methods and Theories of Sample Survey Practice*, by Tore Dalenius (Thèse, Uppsala);

2° *Livre jubilaire publié à l'occasion du XXV*e *Anniversaire académique du Professeur Paul Van Gehuchten, à Louvain;*

3° Ed. F. Simonart. *La dénutrition de guerre. Étude clinique, anatomo-pathologique et thérapeutique*. Préfaces de Charles Richet et Frederick Prescott;

4° *Aspects et réalités de l'Algérie agricole.*

ALGÈBRE. — *Sur les généralisations du treillis libre.*
Note de M. **Ljubobir Martić**, présentée par M. Paul Montel.

Le demi-treillis $DL(n)$ formé des combinaisons de symboles $x_1, x_2, \ldots, x_n$ au moyen de deux opérations $\cup$ et $\cap$, assujetties aux conditions L 1-L 4′, s'appelle demi-treillis libre avec n générateurs (1), (2). Si on combine n symboles au moyen de $\cup$ et $\cap$, assujettis à L 1′-L 4′, on obtient l'ensemble $PL(n)$, le demi-treillis partiel libre avec n générateurs.

Théorème 1. — *L'ensemble* $DL(2)$ *est infini.*

En effet, le demi-treillis libre avec deux générateurs x_1 et x_2 se compose de ces éléments :

$$x_1,\quad x_2,\quad x_1\cup x_2,\quad x_1\cap x_2,\quad x_1\cup(x_1\cap x_2),\quad x_2\cup(x_2\cap x_1),\quad (x_1\cup x_2)\cup(x_1\cap x_2),$$
$$(x_1\cap x_2)\cap(x_1\cup x_2),\quad x_1\cup[(x_1\cap x_2)\cap(x_1\cup x_2)],\quad x_2\cup[(x_1\cap x_2)\cap(x_1\cup x_2)]$$
$$(x_1\cap x_2)\cup[(x_1\cup x_2)\cap(x_1\cap x_2)],\quad \ldots,$$
$$[(x_1\cap x_2)\cap(x_1\cup x_2)]\cup\{[(x_1\cap x_2)\cap(x_1\cup x_2)]\cap[(x_1\cap x_2)\cup(x_1\cup x_2)]\},\quad \ldots$$

Si l'on ajoute les deux lois distributives aux conditions L 1-L 4′, l'ensemble $DL(2)$ se réduit aux six premiers éléments.

Les conditions de distributivité jouent un rôle particulièrement utile dans l'étude des ensembles PL(n). Par exemple PL(1) est dénombrable et consiste en les éléments suivants : x_1, $x_1 \cup x_1 = x_1 \cap x_1$, $x_1 \cup x_1 \cup x_1 = x_1 \cap x_1 \cap x_1$, ..., mais si l'on impose la distributivité, cette suite se réduit aux trois premiers éléments.

Il est facile de prouver que l'ensemble distributif PL(2) possède 12 éléments à savoir :

$$x_1, \quad x_2, \quad x_1 \cup x_1, \quad x_1 \cup x_2, \quad x_2 \cup x_2, \quad x_1 \cap x_2, \quad x_1 \cup x_1 \cup x_1, \quad x_1 \cup x_1 \cup x_2 = x_2 \cup x_2 \cup x_1$$
$$x_2 \cup x_2 \cup x_2, \quad x_1 \cap x_1 \cap x_2 = x_2 \cap x_2 \cap x_1, \quad x_1 \cup (x_1 \cap x_2) \quad \text{et} \quad x_2 \cup (x_2 \cap x_1).$$

Ayant le poids 2, les six derniers éléments sont idempotents. En général, on peut démontrer que chaque élément de poids n dans l'ensemble distributif PL(n), $n \geqq 2$, est idempotent. De plus, chaque élément de poids $\geqq 3$ est idempotent.

Théorème 2. — *L'ensemble distributif* PL (3) *se compose de* 51 *éléments.*

Le sous-ensemble maximal de PL (3), qui est à la fois un demi-treillis, possède 33 éléments. 18 éléments pris parmi eux constituent le treillis bien connu TL (3) (le treillis distributif libre avec trois générateurs).

Voici quelques combinaisons caractéristiques :

$$x_1 \cup (x_2 \cap x_2 \cap x_3), \quad x_2 \cup (x_1 \cap x_1 \cap x_3), \quad \ldots, \quad x_1 \cap (x_2 \cup x_2 \cup x_3), \quad \ldots,$$
$$x_1 \cup (x_1 \cap x_2 \cap x_3) = x_1 \cap (x_1 \cup x_2 \cup x_3), \quad \ldots, \quad (x_2 \cap x_3) \cup (x_1 \cap x_2 \cap x_3).$$

Théorème 3. — *L'ensemble distributif* PL (4) *se compose de* 310 *éléments.*

La liste de tous les éléments, qui comprend plusieurs pages, se termine avec une des combinaisons de la forme

$$(x_2 \cup x_3) \cap (x_3 \cup x_4) \cap (x_4 \cup x_2) \cap (x_1 \cup x_2 \cup x_3)$$
$$= (x_2 \cap x_3) \cup (x_3 \cap x_4) \cup (x_4 \cap x_2) \cup (x_1 \cap x_2 \cap x_3).$$

Il est intéressant de noter, que cet élément reste inchangé, quand on remplace $x_1 \cap x_2 \cap x_3$ par $x_1 \cap x_2 \cap {}_4$ ou $x_1 \cap x_3 \cap x_4$, mais pas par $x_2 \cap x_3 \cap x_4$:

Dans la démonstration du théorème, nous avons utilisé, entre autres, la relation suivante :

$$\bigwedge (x_{i_1} \cup x_{i_2} \cup \ldots \cup x_{i_k}) = x_1 \cap \left(\bigvee_{j=1}^{n} x_j \right)$$

où l'ensemble des indices $\{ i_1, i_2, \ldots, i_k \}$ parcourt l'ultrafiltre u défini sur les n premiers naturels avec l'intersection $\cap u = 1$.

On voit que tous les éléments entre x_1 et $\bigvee_{j=1}^{n} x_j$ sont absorbés, quoiqu'on ne dispose pas de la loi d'absorption !

Nous avons trouvé aussi que l'ensemble distributif PL(n) possède $n^3 - 2n^2 + 3n$ éléments non idempotents, mais la question de déterminer la puissance de l'ensemble distributif PL(n) pour n quelconque, reste encore ouverte, même

dans le cas des treillis libres. Nous connaissons maintenant cette puissance pour $n \leq 4$ et nous savons qu'elle augmente rapidement avec n, mais qu'en même temps elle diminue relativement au nombre des éléments du treillis correspondant. Les rapports des puissances des treillis généralisés aux treillis sont les suivants : 3 : 1, 12 : 4, 51 : 18 et 310 : 166, pour $n = 1, 2, 3$ et 4. Évidemment l'influence des lois de distributivité se manifeste plus forte sur les éléments de grand poids (³).

(¹) *Lattice theory*, revised edition 1948, problème 7, p. 18.

(²) Un article concernant ces ensembles paraîtra prochainement dans le journal *Glasnik mat.-fiz. i astr.*, Zagreb.

(³) Pour les démonstrations et tous les détails, *voir* l'article annoncé ci-dessus.

ALGÈBRE. — *Sur la théorie générale des produits réguliers.*

Note (*) de M. **Mihail Benado**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Définitions et exemples des structures de Lie. Caractères et propriétés de leurs commutatrices.

1.1. Notations. — Dans cette Note les lettres I, J désignent toujours des ensembles (non vides mais par ailleurs arbitraires) d'indices. Les minuscules latines $a, b, c, \ldots, u, v, \ldots$ désignent toujours les éléments d'un certain ensemble non vide. S étant une *structure* (treillis) complète (¹) par rapport à l'ordre partiel $\geq (\leq)$, les symboles $\bigvee_{i \in I} a_i$, $\bigwedge_{i \in I} a_i$ désigneront toujours l'*union* et l'*intersection* des $a_i \in S$, $i \in I$ respectivement. Enfin, je désigne par 0 et 1 le premier et le dernier élément d'une structure (complète) S respectivement : $0 \leq x \leq 1$ pour chaque $x \in S$.

1.2. Définition. — Soit S une structure munie d'une loi de composition *univoque* désignée par (.) ou par simple juxtaposition et appelée multiplication. Je dis que S est une *structure de Lie*, lorsque les axiomes suivants y sont en puissance.

$\mathcal{L}1$. S *est complète* (¹); $\mathcal{L}2$. *On a* $ab = ba$ *pour chaque couple* $a, b \in S$; $\mathcal{L}3$. *La relation* $a \geq b$ *entraîne* $ca \geq cb$ *pour chaque* $c \in S$; $\mathcal{L}4$. *On a* $a^2 = aa \leq a$ *pour chaque* $a \in S$; $\mathcal{L}5$. *On a* $a(ab) \leq ab$ *pour chaque couple* $a, b \in S$; $\mathcal{L}6$. *Les relations* $u \geq a_i$, $ua_i \leq a_i$, $i = 1, 2, 3$ (a_i, $u \in S$) *entraînent la relation* $a_3(a_1, a_2) \leq a_1(a_2, a_3) \bigvee a_2(a_1 a_3)$; c'est ce que j'appelle *loi d'associativité de M. Ph. Hall* (¹); $\mathcal{L}7$. *Les relations* $ab \leq b$ et $ac \leq c$ ($a, b, c \in S$) *entraînent* $(a \bigvee b)c = ac \bigvee bc$; $\mathcal{L}8$. *Les relations* $ab \leq b \leq a \bigvee c$ (*ou bien* $ab \leq a$ *et* $b \leq a \bigvee c$; $a, b, c \in S$) *entraînent* $(a \bigvee b)c = ac \bigvee bc$; $\mathcal{L}9$. *Les relations* $u \geq a_i$, $u \geq b$, $ua_i \leq a_i$, $ub \leq b$ (a_i, $u \in S$, $i \in I$) *entraînent* $b\left(\bigvee_{i \in I} a_i\right) = \bigvee_{i \in I} ba_i$; $\mathcal{L}10$. *On a* $1.0 = 0$.

1.2.1. *Exemples de structures de Lie.* — *Exemple* 1. — La structure $S_\Sigma(\mathcal{G})$ de tous les Σ-sous-groupes d'un Σ-groupe $\mathcal{G}$, par rapport à la commutation des sous-groupes ([2]) *en tant que multiplication définie dans* $S_\Sigma(\mathcal{G})$.

Exemple 2. — La structure de toutes les sous-algèbres de Lie d'une algèbre de Lie $\mathcal{L}$, par rapport à la multiplication ordinaire (L_1, L_2) des sous-algèbres de $\mathcal{L}$, *en tant que* multiplication définie dans $S(\mathcal{L})$.

Exemple 3. — La structure $S(\mathcal{O})$ de tous les *sous-anneaux* d'un anneau *commutatif* $\mathcal{O}$ quelconque, par rapport à la multiplication ordinaire des sous-anneaux (considérés comme sous-modules de $\mathcal{O}$!) *en tant que multiplication définie dans* $S(\mathcal{O})$.

Exemple 4. — La structure $S(\mathcal{O})$ de tous les sous-anneaux d'un anneau éventuellement *non commutatif* $\mathcal{O}$ par rapport à la multiplication suivante des sous-anneaux, *en tant que multiplication définie dans* $S(\mathcal{O})$: si $A, B \in S(\mathcal{O})$, je *définis* $AB =$ *le sous-anneau de* $\mathcal{O}$ *engendré par tous les produits de la forme* ab, ba, aba *et* bab *avec* $a \in A$ *et* $b \in B$. Dans cet exemple qui contient l'exemple 3 comme cas particulier, l'axiome $\mathcal{L}\,6$ est trivialement satisfait; mais, il n'en est pas de même des axiomes $\mathcal{L}\,5$, $\mathcal{L}\,7$, $\mathcal{L}\,8$.

1.3. Définition. — Soit S une structure de Lie. J'appelle *commutatrice* toute fonction $q(x, y)$ *aux arguments et aux valeurs dans* S, telle que les axiomes suivants soient en puissance :

$\mathcal{K}\,1$. *On a* $q(x, y) = q(y, x)$ *pour tous les* $x, y \in S$; $\mathcal{K}\,2$. *On a* $q(x \vee y, x \wedge y) \leqq q(x, y)$ *pour tous les* $x, y \in S$; $\mathcal{K}\,3$. *La relation* $x \leqq z$ *entraîne* $q(x, y) \leqq q(z, y)$ *pour tous les* $y \in S$; $\mathcal{K}\,4$. *On a*

$$q(x \vee y, x) = q(x, x) \vee q(x, y)$$

pour tous les $x, y \in S$; $\mathcal{K}\,5$. *On a* $q(a \vee x, a \vee y) = q(a \vee x, a) \vee q(x, y)$ *pour chaque* $a \in S$ *et chaque couple* $x, y \in S$ *tel que* $x \geqq y$; $\mathcal{K}\,6$. *On a*

$$q\Big(u, \bigvee_{i \in I} a_i\Big) = \bigvee_{i \in I} q(u, a_i)$$

pour chaque système a_i, $u \in S$, $i \in I$ *tel que* $a_i \leqq u$ *pour tous les* $i \in I$; $\mathcal{K}\,7$. *On a* $q(x, y) \leqq xy$ *pour chaque couple* $x, y \in S$; $\mathcal{K}\,8$. *On a* $(x \vee y)(q(xy)) \leqq q(x, y)$ *pour chaque couple* $x, y \in S$; $\mathcal{K}\,9$. *Les relations* $a \leqq x \vee y$ *et* $(x \vee y) a \leqq a$ *entraînent* $q(a \vee x, y) \leqq q(x, y) \vee a$, $(a, x, y \in S)$; $\mathcal{K}\,10$. *Soient* $a_i \in S$, $i \in I$ *et posons* $I = I' \cup I''$, $\emptyset = I' \cap I''$ ($\emptyset =$ l'ensemble vide !) $a = \bigvee_{i \in I} a_i$, $a_{I'} = \bigvee_{i \in I'} a_i$, $a_{I''} = \bigvee_{i \in I''} a_i$; *alors on a*

$$q\{a_i, i \in I\}^a = q\{a_i, i \in I'\}^{a_{I'}} \vee q\{a_i, i \in I''\}^{a_{I''}} \vee q(a_{I'}, a_{I''}),$$

où l'on a posé

$$q\{a_i, i \in I\}^a = \bigvee_{i \in I} q(a_i, a_i^*),$$

$$a_i^* = \bigvee_{l \in I - \{i\}} a_l \qquad (i \in I)$$

et où $q\{a_i,\ i\in \mathrm{I}'\}^{a_{\mathrm{I}'}}$, $q\{a_i,\ i\in \mathrm{I}''\}^{a_{\mathrm{I}''}}$ *ont même signification par rapport aux* a_i, $i\in \mathrm{I}'(i\in \mathrm{I}'')$ *que* $a\{a_i,\ i\in \mathrm{I}\}^{a}$ *en a par rapport aux* a_i, $i\in \mathrm{I}$.

$\mathcal{K}$ 11. *Si* $\mathrm{S}=\mathrm{S}_\Sigma(\mathcal{G})$ (*voir* 1.2.1, *exemple* 1), *si* X, $\mathrm{Y}\in \mathrm{S}_\Sigma(\mathcal{G})$ *et si* φ *est un* Σ*-homomorphisme de* $\mathrm{X}\vee\mathrm{Y}$ *tel que le noyau* $\mathcal{N}(\varphi)\leq \mathrm{X}\cap\mathrm{Y}$, *alors on a* $(q(\mathrm{X},\mathrm{Y}))\varphi=q(\mathrm{X}_\varphi,\mathrm{Y}_\varphi)$; $\mathcal{K}$ 12. *Si l'on a* $\mathcal{G}=\mathrm{G}\star\mathrm{G}^\star$, *c'est-à-dire si* $\mathcal{G}$ *est le produit libre* ([3]) *de ses sous-groupes* G, $\mathrm{G}^\star$ *et si de plus* $q(\mathcal{G},\mathrm{X})=\mathrm{E}$ *pour quelque sous-groupe* X *de* $\mathcal{G}$, *alors* X = E (E = sous-groupe identique), *à moins qu'on ait* $q=o[\,o(x,y)=o$ *pour chaque* $x, y\in \mathrm{S}\,!]$.

Les exemples de commutatrices que je présente ici satisfont tous à la *loi distributive* suivante *plus forte que* $\mathcal{K}$4 *et* $\mathcal{K}$5 :

(Dq) *Si l'on a* $x\leq z$, *alors* $q(x\vee y, z)=q(x,z)\vee q(y,z)$.

1.3.1 *Exemples de commutatrices.* — Soit S une structure de Lie ; je définis pour chaque couple $a, b\in \mathrm{S}$ tel que $a\geq b$: $a(\,.\,)^h b=a(a(\,.\,)^{h-1}b)$, $h=1, 2, 3, \ldots$ avec $a(\,.\,)^1 b=ab$ et $a(\,.\,)^0 b=b$ ([2]). On a alors les exemples suivants :

Exemple 1. — $q=o$ (*voir* plus haut) et $q(x,y)=xy$.

Exemple 2. — $q(x,y)=k_s(x,y)=u(\,.\,)^{s-1}(xy)$, $s=1, 2, 3, \ldots$; $u=x\vee y$ ([4]).

Exemple 3. —

$$q(x,y)=m_{r,s}(x,y)=(u(\,.\,)^{r-1}x)(u(\,.\,)^{s-1}y)\ /\ (u(\,.\,)^{s-1}x)(u(\,.\,)^{r-1});$$
$$r, s=1, 2, 3, \ldots;\ u=x\vee y.$$

Voir les travaux ([5]), ([6]).

Exemple 4. —

$$q(x,y)=g_r(x,y)=(u^{(r-1)}(u^{(r-2)}\ldots(u'(ux))\ldots))$$
$$((u^{(r-3)}(u^{(r-3)}\ldots(u'(uy))\ldots)).$$
$$(r=1, 2, 3, \ldots;\ g_1(x,y)=xy;\ u=x\vee y;\ u^{(h)}=(u^{(h-1)})^2,\ h=1, 2, 3, \ldots;\ u^{(0)}=u.$$

(*) Séance du 4 mars 1957.

([1]) G. Birkhoff, *Lattice Theory*, revised édition, New-York, 1948.

([2]) M. Benado, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1092.

([3]) A. Kurosch, *Gruppentheorie*, Akademie-Verlag, Berlin, 1953.

([4]) O. N. Golovine, *Recueil Math. Moscou*, 27, 1950, p. 427-454.

([5]) S. Moran, *Proc. London Math. Soc. third series*. 6, n° 24, 1956, p. 581-596.

([6]) R. R. Struik, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 81, n° 2, 1956, p. 425-452.

ALGÈBRE. — *Sur une méthode de localisation des valeurs caractéristiques de certaines matrices.* Note (*) de M. **Maurice Parodi**, transmise par M. Henri Villat.

Étant donnée une matrice carrée d'ordre n, $\mathrm{A}=(a_{ij})$, on sait, en travaillant par exemple sur les lignes, que ses valeurs caractéristiques ω se situent dans

un domaine (D_1), réunion des n circonférences d'équations

$$|a_{ii} - x| = \sum_{j \neq i} |a_{ij}|, \qquad i = 1, 2, \ldots, n.$$

Nous nous proposons de définir des matrices pour lesquelles il est possible de trouver une limite inférieure positive des quantités

$$[illegible]$$

et d'en déduire un nouveau domaine (D_2) dont l'intersection avec (D_1) permet d'obtenir un domaine (D) des valeurs caractéristiques de A, conduisant à une localisation améliorée de ces dernières.

Considérons des matrices telles que dans chaque ligne existe un élément non diagonal, dit *dominant*, supérieur en module à la somme des modules des éléments non diagonaux de la ligne considérée, ces éléments dominants se trouvant dans chaque ligne sur des colonnes différentes. Pour des matrices de ce type, il est possible, ainsi que nous allons le voir, de trouver une limite inférieure positive des quantités $|a_{ii} - x|$ et de définir le domaine (D_2) précédemment envisagé.

Formons, en effet, le déterminant qui constitue le premier membre de l'équation caractéristique de A, on peut, par permutation des colonnes, amener tous les éléments dominants à se trouver sur la diagonale principale, sans modifier l'équation caractéristique.

Désignant alors pour la ligne de rang i de A, par a_{il} $(l \neq i)$ l'élément dominant, un théorème classique de M. Hadamard indique que ce déterminant ne peut s'annuler que si l'on a

$$[illegible]$$

Il en résulte que le domaine (D_2) des valeurs caractéristiques de A est formé par la réunion des n domaines

$$|a_{il}| - \sum [illegible] \leq |a_{ii} - x|, \qquad i = 1, 2, \ldots, n.$$

L'intersection de (D_1) et de (D_2) donne le domaine (D) cherché.

Il est à noter que la méthode ne présente d'intérêt que si les n circonférences d'équations

$$|a_{ii} - x| = |a_{il}| - \sum [illegible], \qquad i = 1, 2, \ldots, n.$$

ont *toutes* une région commune.

(*) Séance du 11 mars 1957.

THÉORIE DES CORPS VALUÉS. — *Prolongement analytique dans les corps valués complets : préservation de l'analyticité par les opérations rationnelles ; quasi-connexité et éléments analytiques réguliers.* Note (*) de M. **Marc Krasner**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

En me basant sur les deux lemmes, prouvés dans ma Note précédente (1), je démontre que les opérations rationnelles préservent l'analyticité. Je montre, également, que le prolongement analytique ne dépend pas du choix du corps algébriquement clos, où on l'effectue, et, pour les corps suffisamment grands peut se faire en n'employant que des éléments analytiques d'une forme particulière (dits *réguliers*).

Je conserve toutes les notations de ma précédente Note (1).

Théorème. — *Si $f(x)$ et $g(x)$ sont des éléments analytiques d'un même support* D, *$f(x)\pm g(x)$ et $f(x)g(x)$ sont des fonctions analytiques sur* D *et $f(x)/g(x)$ l'est sur l'ensemble $\tilde{\mathrm{D}}$ des points de* D, *où $g(x)$ ne s'annule pas.*

Démonstration. — Soient $f_n(x)$ et $g_n(x)$ les suites approximantes de $f(x)$ et de $g(x)$ sur D. Alors, si $a, b \in k$, on a

$$|[af(x)+bg(x)]-[af_n(x)+bg_n(x)]| = |a[f(x)-f_n(x)]+b[g(x)-g_n(x)]|$$
$$= \mathrm{Max}(|a|\,|f(x)-f_n(x)|,\ |b|\,|(gx)-g_n(x)|),$$

d'où il résulte que $af_n(x)+bg_n(x)$ est une suite approximante de $af(x)+bg(x)$ sur D, qui est, ainsi, un élément analytique sur D. En vertu du lemme 1, il existe une famille enchaînée Φ de domaines quasi connexes telle que $\bigcup \Phi = \mathrm{D}$ et que $|f(x)|$ et $|g(x)|$ aient une borne supérieure finie B(E) sur tout $\mathrm{E}\in\Phi$. En vertu de la convergence uniforme des $f_n(x)$ vers $f(x)$, B(E) est aussi, à partir d'un certain rang, une borne des $|f_n(x)|$ et on a, à partir de ce rang,

$$|f(x)g(x)-f_n(x)g_n(x)| = |[f(x)-f_n(x)]g(x)+f_n(x)[g(x)-g_n(x)]|$$
$$\leq \mathrm{Max}(|g(x)|\,|f(x)-f_n(x)|,\ |f_n(x)|\,|g(x)-g_n(x)|)$$
$$\leq \mathrm{B(E)}\,\mathrm{Max}(|f(x)-f_n(x)|,\ |g(x)-g_n(x)|);$$

ce qui montre que $f_n(x)g_n(x)$ est une suite approximante de $f(x)g(x)$ sur E. La restriction de $f(x)g(x)$ à tout $\mathrm{E}\in\Phi$ est donc un élément analytique et, Φ étant enchaînée, $f(x)g(x)$ est une fonction analytique sur $\bigcup\Phi = \mathrm{D}$.

En vertu du lemme 2, il existe une famille enchaînée Ψ de domaines quasi connexes telle que $\bigcup\Psi = \tilde{\mathrm{D}}$ et que $|g(x)|$ [et $|g_n(x)|$, à partir d'un certain rang, ait, sur tout $\mathrm{E}\in\Psi$, une borne inférieure $b(\mathrm{E}) > 0$. Alors, on a, sur E,

$$|g(x)^{-1}-g_n(x)^{-1}| = |g_n(x)-g(x) : g(x)g_n(x)|$$
$$= |g(x)-g_n(x)| : |g(x)|\,|g_n(x)| \leq |g(x)-g_n(x)| : b(\mathrm{E})^2.$$

Par suite, $g_n(x)^{-1}$ est une suite approximante de $g(x)^{-1}$ sur E, la restriction

de $g(x)^{-1}$ à E est un élément analytique et $f(x)/g(x)$ est une fonction analytique sur E. Comme Ψ est enchaînée, elle l'est aussi sur $\bigcup \Psi = \tilde{D}$.

Supposons que le corps résiduel $\mathfrak{r}$ de k n'est pas dénombrable (ni fini, car il est algébriquement clos). Un domaine quasi connexe D de k' sera dit *régulier* s'il satisfait à la condition suivante : *pour tout* $a \in D$ *et pour tout nombre réel positif* r *ne dépassant pas le diamètre* R *de* D, *tous les points* $x \notin D$ *tels que* $d(a, x) = r$ *sont contenus dans la réunion d'un ensemble au plus dénombrable de cercles de rayon* r^-. Alors, $S(a; r) \cap D$ contient une infinité non dénombrable de cercles de rayon r^-. L'intersection d'un nombre fini de domaines quasi connexes réguliers et la réunion d'une famille enchaînée de tels domaines en est encore un. Un élément analytique sera dit *régulier* si son support l'est.

Montrons que *la famille des intersections non vides* $E \cap D \neq \emptyset$ *des ensembles* E *d'une famille enchaînée* Φ *de domaines quasi connexes réguliers avec un tel domaine fixe* D *est une famille enchaînée*. Supposons que E, $E' \in \Phi$ ont des intersections non vides $F = E \cap D$ et $F' = E' \cap D$ avec D. Comme Φ est enchaînée, il existe une chaîne $E = E_1, E_2, \ldots, E_n = E'$ de Φ reliant E à E', et il suffit de montrer que la suite des $F_i = E_i \cap D$ non vides est une famille enchaînée reliant F à F'. Si $n > 2$, supposons la proposition prouvée pour les chaînes de longueur $< n$. Alors, la famille des F_i non vides pour $i = 2, 3, \ldots, n$ est enchaînée et, pour tout son ensemble $F_i \neq \emptyset$, contient une chaîne reliant ce F_i à $F_n = F'$. Or, si E^* est la réunion des E_i, $2 \leq i \leq n$, et si F^* est la réunion des F_i de mêmes indices, on a $F^* = E^* \cap D$ et puisque $E \cap E^* \supseteq E_1 \cap E_2 \neq \emptyset$, la famille E, E^* est une chaîne de longueur $2 < n$. Par suite la famille F, F^* est enchaînée, autrement dit $F \cap F^* = F \cap \left(\bigcup_{i=2}^{n} F_i \right) = \bigcup_{i=2}^{n} (F \cap F_i) \neq \emptyset$. Ainsi, il existe un j, $2 \leq j \leq n$, tel que $F \cap F_j \neq \emptyset$, et comme il existe une chaîne de F_i reliant cet F_j à F', il en existe une reliant F à F'. Il suffit donc de démontrer le cas $n = 2$ qui équivaut à la proposition : *si* E, F, G *sont trois ensembles quasi connexes réguliers tels que* $E \cap F$, $F \cap G$, $G \cap E$ *soient tous non vides*, $E \cap F \cap G$ *n'est pas vide*. Soient $e \in F \cap G$, $f \in G \cap E$ et $g \in E \cap F$. Supposons (en changeant pour cela, s'il le faut, les noms des E, F, G) que $d(e, f)$ est la plus petite des distances des points e, f, g, et posons $r = d(e, f)$. Soit C le cercle de centre e et de rayon r, dont f est également un centre en vertu de l'ultramétricité de k. Comme $e \in F \cap G$ et comme $f \in G \cap E$, C n'est disjoint avec aucun des E, F, G. D'autre part, comme $f \in E$ et $g \in E$, le diamètre de E est $\geq d(f, g) \geq r$, et, de même, les diamètres des F et G sont $\geq r$. Par suite, en vertu de la régularité de ces domaines, les cercles distincts $C' \subset C$ de rayon r^-, qui ne sont pas $\subseteq E$, forment un ensemble au plus dénombrable, et il en est de même pour ceux qui ne sont pas $\subseteq F$ ou $\subseteq G$. Par suite, il n'existe qu'un ensemble au plus dénombrable de tels cercles $C' \subset C$, qui ne sont pas $\subseteq E \cap F \cap G$. Comme l'ensemble de tous les cercles $C' \subset C$ de rayon r^- n'est pas dénombrable (car il a la même

puissance que r), il existe de tels cercles $\subseteq E \cap F \cap G$ et $E \cap F \cap G \neq \Phi$:

CONSÉQUENCE. — *Soient* $\Phi_1, \Phi_2, \ldots, \Phi_n$ *un nombre fini de familles enchaînées de domaines quasi connexes réguliers. Alors, la famille* $\mathrm{Int}(\Phi_1, \Phi_2, \ldots, \Phi_n)$ *des intersections non vides* $E_1 \cap E_2 \cap \ldots \cap E_n$ *des ensembles* $E_1 \in \Phi_1$, $E_2 \in \Phi_2, \ldots$, $E_n \in \Phi_n$, *parcourant indépendamment les familles correspondantes, est enchaînée.* Il suffit de le prouver pour $n = 2$. Or, si $E_2 \in \Phi_2$ est quelconque, la famille $\Phi(E_2)$ des $X_1 \cap E_2$ non vides, où X_1 parcourt Φ_1, est enchaînée. Et $\mathrm{Int}(\Phi_1, \Phi_2)$ est la réunion des familles enchaînées $\Phi(E_2)$ telles que leurs réunions $E_2 = \bigcup \Phi(E_2)$ forment aussi une famille enchaînée. Il est clair qu'une telle famille est enchaînée elle-même.

Si K est une extension valuée complète algébriquement close de k (pouvant être $= k$), un élément analytique $f(x)$ de support $D \subseteq k'$ est dit *subordonné* à un élément analytique $F(x)$ de support $D^\star \subseteq K'$ [notation : $f(x) \ll F(x)$] si $D \subseteq D^\star$ et si $f(x)$ est la restriction de $F(x)$ à D. Montrons que *si* $K \supseteq k$, *il existe des éléments analytiques* $F(x)$ *de* K, *qu'on peut, en plus, supposer réguliers quand le corps résiduel* $\mathfrak{K}$ *de* K *n'est pas dénombrable, auxquels un élément analytique donné* $f(x)$ *de* k *est subordonné.* Si R est le diamètre du support $D \subseteq k'$ de $f(x)$, soit $C_K(D)$ le cercle de rayon R du corps projectivisé $K' = K \cup \{\infty\}$ contenant D. Soit $f_n(x)$ une suite approximante de $f(x)$ sur D, formée de fractions rationnelles $\in k(x)$, et soit Π l'ensemble, qui est au plus dénombrable, de tous les pôles p de tous les $f_n(x)$. On a $\Pi \subseteq k'$ et $\Pi \cap D = \emptyset$. Soit, pour tout $a \in D$ et pour tout nombre réel r tel que $0 < r \leq R$, $\Pi_a(r)$ l'ensemble des $p \in \Pi$ tels que $d(a, p) = r$. Soit $D^\star$ l'ensemble des $u \in C_K(D)$ tels qu'il existe un $a \in D'$ dont la distance $d(u, a)$ à u ne dépasse la distance $d(u, p)$ de u à aucun $p \in \Pi$. On a $D \subseteq D^\star$, car, si $u \in D$, on peut poser $a = u$. Soit que $y \in K'$ n'est pas $\in D^\star$, et soit $u \in D^\star$. Alors, si $a \in D$ satisfait aux conditions précédentes, il est impossible que $d(u, y) < d(u, a)$, car cela entraînerait, par ultramétricité, $d(y, p) = d(a, p) \geq d(a, u) \geq d(y, a)$ pour tout $p \in \Pi$, et l'on aurait $y \in D^\star$. Si $d(u, y) > d(u, a)$, on a $d(u, y) = d(a, y)$, et il existe, puisque $y \notin D^\star$, un $p \in \Pi$ tel que $d(y, p) < d(a, y)$, ce qui entraîne $d(u, y) = d(a, y) = d(a, p)$. En particulier, si r est un nombre réel $\leq R$, les seules valeurs $\leq r$ que peut prendre $d(u, y)$ sont $d(u, a)$ et le nombre fini de valeurs $\leq r$ que peut prendre $d(a, p)$, $p \in \Pi$. Ainsi $D^\star$ est quasi connexe dans K'. En plus, $D^\star$ est régulier, car, si l'on pose $r = d(u, y)$, on a, puisque $d(u, a) \leq r$, $d(a, y) \leq r$ et, puisque $a \in D$ et $y \notin D^\star$, il existe un $p \in \Pi$ tel que $d(y, p) < r$. On a, par suite, $d(u, p) = d(u, y) = r$ et y appartient à un cercle de rayon r^- contenu dans $S(u; r)$ et non disjoint avec $\Pi_a(r)$. Comme $\Pi_a(r)$ est dénombrable, le nombre de tels cercles l'est aussi.

Si $c(x) \in k(x)$, est considérée comme une fraction rationnelle de $K \supseteq k$, $M_c(r)$ ne dépend pas du choix de K. En effet, si $c(x) = a(x)/b(x)$, où $a(x)$ et $b(x)$ sont des polynomes, on a $M_c(r) = M_a(r) : M_b(r)$, et, pour un poly-

nome $a(x) = \sum a_i x^i$, on a $M_a(r) = \mathrm{Max}_i(|a_i| r^i)$. Montrons que la suite des $f_n(x)$ converge uniformément sur $D^\star$. Soient, si $a \in D$,

$$f_{i,j}^{(a)}(x) = f_i(x+a) - f_j(x-a), \qquad M_{i,j}^{(a)}(r) = M f_{i,j}^{(a)}(r)$$

et $m_{i,j}$ le suprémum de $|f_{i,j}^{(0)}(x)|$ sur D. En vertu de la convergence uniforme des $f_n(x)$ sur D, $m_{i,j} \to 0$ quand $\mathrm{Min}(i, j) \to +\infty$, d'où, pour tout $a \in D$ et pour tout $r \leqq R$, $M_{i,j}^{(a)}(r) \leqq m_{i,j}$. Soit $u \in D^\star$ et soit $a \in D$ tel que $d(u, a) \leqq d(u, p)$ pour tout $p \in \Pi$. On a $|f_i(u) - j_j(u)| = f_{i,j}^{(a)}(u-a) \leqq M_{i,j}^{(a)}(|u-a|) \leqq m_{i,j}$ et la suite des $f_n(x)$ converge uniformément sur $D^\star$. La limite de cette suite est l'élément analytique cherché $F(x)$.

(*) Séance du 11 mars 1957.
(1) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1304.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la fonction ζ de Riemann.* Note de M. Dragiša Mitrović, présentée par M. Paul Montel.

On démontre l'existence d'une borne pour les dérivées de la fonction $\zeta(s)$ dans le demi-plan $\mathrm{Re}(s) > 1$. Ensuite, on utilise cette borne dans des questions diverses.

La fonction $\zeta(s)$ de Riemann [1], [2], [3], [4], [5], $s = \sigma + it$, est définie dans le demi-plan $\sigma > 1$ par la série de Dirichlet

$$\zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s}. \tag{1}$$

Cette série est simplement et absolument convergente pour $\sigma > 1$. La série (1) étant uniformément convergente pour $\sigma \geqq 1 + \delta$, $\delta > 0$, la fonction $\zeta(s)$ est une fonction holomorphe dans le demi-plan $\sigma > 1$.

Théorème 1. — *Soit $\zeta^{(k)}$ la dérivée d'ordre k de la fonction $\zeta(s)$. Si $\sigma > 1$, on a pour chaque t,*

$$|\zeta^{(k)}(s)| < \frac{k!}{(\sigma-1)^{k+1}} \qquad (k = 1, 2, \ldots).$$

Pour compléter le théorème, ajoutons la relation

$$\lim_{s \to 1+0} (s-1)^{k+1} \zeta^{(k)}(s) = (-1)^k k!$$

Théorème. 2. — *Il est légitime de dériver terme à terme l'inégalité*

$$|\zeta(s)| < \left| \frac{\sigma}{\sigma - 1} \right| \qquad (\sigma > 1)$$

autant de fois que l'on veut sous le signe de la valeur absolue.

THÉORÈME 3. — *On considère la fonction* $1/\zeta(s)$. *Si* $\sigma > 1$, *on a, pour chaque* t,

$$\left|\left(\frac{1}{\zeta(s)}\right)^{(k)}\right| < \frac{k!}{(\sigma-1)^{k+1}} \qquad (k=1, 2, \ldots).$$

THÉORÈME 4. — *Il est légitime de dériver terme à terme l'inégalité*

$$\left|\frac{1}{\zeta(s)}\right| < \left|\frac{\sigma}{\sigma-1}\right| \qquad (\sigma > 1)$$

autant de fois que l'on veut sous le signe de la valeur absolue.

THÉORÈME 5. — *Si* $\sigma > 1$, *pour certaines valeurs infinies de* t, *on a*

$$|\zeta^{(k)}(s)| \geqq (1-\varepsilon)|\zeta^{(k)}(\sigma)| \qquad (k=1, 2, \ldots),$$

ε *désignant un nombre positif arbitrairement petit.*

THÉORÈME 6. — *Il est légitime de dériver terme à terme l'inégalité*

$$|\zeta(s)| > (1-\varepsilon)|\zeta(\sigma)| \qquad (\sigma > 1)$$

autant de fois que l'on veut sous le signe de la valeur absolue.

On déduit du théorème 5 le résultat suivant : *les dérivées de la fonction* $\zeta(s)$ *ne sont pas bornées dans le domaine ouvert* $\sigma > 1$, $t > t_0 > 0$.

THÉORÈME 7. — *Si*

$$\zeta(s) = \frac{1}{s-1} + \sum_{n=0}^{\infty} A_n(s-1)^n,$$

on a

$$A_0 > 0, \qquad A_{2n-1} > 0, \qquad A_{2n} < 0 \qquad (n=1, 2, \ldots).$$

THÉORÈME 8. — *Pour les constantes absolues* γ_k *figurant dans l'égalité*

$$(2) \qquad \sum_{n=1}^{x} \frac{(\log n)^k}{n} = \frac{(\log x)^{k+1}}{k+1} + \gamma_k + o(1),$$

on a

$$\gamma_k < 0 \qquad (k=1, 2, \ldots).$$

On peut obtenir (2) par un procédé *élémentaire*, c'est-à-dire, n'utilisant pas la fonction $\zeta(s)$ comme dans ([1]).

THÉORÈME 9. — *Toutes les dérivées impaires de la fonction entière*

$$\zeta(s) - \frac{1}{s-1}$$

sont complètement monotones dans l'intervalle $1 < s < \infty$.

En remarquant que *la fonction* $\zeta(s)$ *est complètement monotone dans l'intervalle* $1 < s < \infty$, on trouve ou l'on retrouve, comme la conséquence de ce fait, un certain nombre de propositions sur cette fonction.

W. F. Briggs et S. Chowla, *Amer. Math. Monthly*, 62, 1955, p. 323-325.
E. Landau, *Handbuch der Lehre von der Verteilung der Primzahlen*, Berlin, 1909.
(8) E. C. Titchmarsh, *The theory of the Riemann ζ function*, Oxford University Press,

E. C. Titchmarsh, *The theory of functions*, Oxford University Press, 1939.
D. V. Widder, *The Laplace transformation*, Princeton University Press, 1946.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les fonctions arithmétiques fortement additives.* Note de M. Hubert Delange, présentée par M. Paul Montel.

Généralisation pour un système de fonctions arithmétiques fortement additives de résultats établis précédemment pour une seule telle fonction.

Les notations sont ici les mêmes que dans notre précédente Note de même titre [1], sauf en ce qui concerne l'entier n_0.

Nous considérons maintenant m fonctions arithmétiques fortement additives $f_1, f_2, \ldots, f_m$ à valeurs réelles, satisfaisant toutes à l'hypothèse (H) et telles qu'il n'existe aucun système de nombres réels $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_m$ non tous nuls pour lequel on ait quel que soit n

$$\alpha_1 f_1(n) + \alpha_2 f_2(n) + \ldots + \alpha_m f_m(n) = 0.$$

Nous désignons par n_0 le plus petit entier n tel que $B(f_j, n) > 0$ pour $j = 1, 2, \ldots, m$.

D'autre part, nous posons

$$C_{j,k}(x) = \sum_{p \leq x} \frac{f_j(p) f_k(p)}{p}$$

et, pour $x \geq n_0$,

$$R_{j,k}(x) = \frac{C_{j,k}(x)}{B(f_j, x)\, B(f_k, x)} \qquad (1 \leq j \leq m,\ 1 \leq k \leq m).$$

Ainsi $R_{j,j}(x) = 1$ et, pour $j \neq k$, $|R_{j,k}(x)| \leq 1$.

De plus, la forme quadratique en $u = (u_1, u_2, \ldots, u_m)$

$$Q(x, u) = \sum_{1 \leq j, k \leq m} R_{j,k}(x) u_j u_k = \sum_{p \leq x} \frac{1}{p} \left[\sum_{j=1}^{m} f_j(p) \frac{u_j}{B(f_j, x)} \right]^2$$

est définie positive quand x est assez grand. Le déterminant d'ordre m de terme général $R_{j,k}(x)$ est alors positif.

Nous désignerons par $\Delta(x)$ la valeur de ce déterminant.

I. On a le théorème suivant [2] :

Théorème. — *Quels que soient les entiers positifs ou nuls $q_1, q_2, \ldots, q_m$, on a*

quand x tend vers $+\infty$

$$\sum_{n \leq x} [f_1(n) - \mathrm{A}(f_1(x)]^{q_1} [f_2(n) - \mathrm{A}(f_2, x)]^{q_2} \ldots [f_m(n) - \mathrm{A}(f_m, x)]^{q_m}$$

$$= x\mu_{q_1, q_2, \ldots, q_m}(x) \mathrm{B}(f_1, x)^{q_1} \mathrm{B}(f_2, x)^{q_2} \ldots \mathrm{B}(f_m, x)^{q_m} \text{ [illegible]}$$

$$+ o(x \mathrm{B}(f_1, x)^{q_1} \mathrm{B}(f_2, x)^{q_2} \ldots \mathrm{B}(f_m, x)^{q_m}) \text{ [illegible]}$$

et

$$\sum_{n_0 < n \leq x} \left[\frac{f_1(n) - \mathrm{A}(f_1, n)}{\mathrm{B}(f_1, n)}\right]^{q_1} \left[\frac{f_2(n) - \mathrm{A}(f_2, n)}{\mathrm{B}(f_2, n)}\right]^{q_2} \cdots \left[\frac{f_m(n) - \mathrm{A}(f_m, n)}{\mathrm{B}(f_m, n)}\right]^{q_m}$$

$$= x\mu_{q_1, q_2, \ldots, q_m}(x) + o[x],$$

où

$$\mu_{q_1, q_2, \ldots, q_m}(x) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{m}{2}} \sqrt{\Delta(x)}} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{Q_1(x, u)}{2}} du_1\, du_2 \ldots du_m,$$

$Q_1(x, u)$ étant la forme quadratique inverse de $Q(x, u)$.

Comme conséquence, *si $\mathrm{N}(f_1, f_2, \ldots, f_m; x; t_1, t_2, \ldots, t_m)$ est le nombre des entiers positifs n au plus égaux à x pour lesquels on a*

(1) $$f_j(n) \leq \mathrm{A}(f_j, x) + t_j \mathrm{B}(f_j, x) \quad \text{pour} \quad j = 1, 2, \ldots, m,$$

et $\mathrm{N}^*(f_1, f_2, \ldots, f_m; x; t_1, t_2, \ldots, t_m)$ le nombre de ceux pour lesquels on a

(1') $$f_j(n) \leq \mathrm{A}(f_j, n) + t_j \mathrm{B}(f_j, n) \quad \text{pour} \quad j = 1, 2, \ldots, m,$$

quels que soient $t_1, t_2, \ldots, t_m$ réels, on a quand x tend vers $+\infty$

$$\frac{1}{x} \mathrm{N}(f_1, f_2, \ldots, f_m; x; t_1, t_2, \ldots, t_m)$$

$$= \frac{1}{x} \mathrm{N}^*(f_1, f_2, \ldots, f_m; x; t_1, t_2, \ldots, t_m) + o[1]$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{m}{2}} \sqrt{\Delta(x)}} \int_{-\infty}^{t_1} \int_{-\infty}^{t_2} \cdots \int_{-\infty}^{t_m} e^{-\frac{Q_1(x, u)}{2}} du_1\, du_2 \ldots du_m + o[1].$$

De plus, pour que $(1/x)\mathrm{N}(f_1, f_2, \ldots, f_m; x; t_1, t_2, \ldots, t_m)$ et $(1/x)\mathrm{N}^*(f_1, f_2, \ldots, f_m; x; t_1, t_2, \ldots, t_m)$ convergent vers une fonction limite lorsque x tend vers $+\infty$ sur un ensemble donné, il faut et il suffit que, pour chaque couple (j, k), $\mathrm{R}_{j,k}(x)$ tende vers une limite $r_{j,k}$ quand x tend vers $+\infty$ sur cet ensemble.

Alors, si le déterminant de terme général $r_{j,k}$ n'est pas nul, la fonction limite est la fonction de distribution correspondant à une distribution de Gauss avec les coefficients de corrélation $r_{j,k}$. Cette fonction limite est égale à $\mathrm{G}(t_1)\mathrm{G}(t_2)\ldots\mathrm{G}(t_m)$ si, et seulement si, on a $r_{j,k} = 0$ pour $j \neq k$.

2. On peut ajouter le complément suivant :

Si E est l'un des ensembles E_1, E_2, E_3, E_4, E_5 considérés dans notre précédente Note de même titre, quels que soient les entiers positifs ou nuls $q_1, q_2, \ldots, q_m$, on

a quand x tend vers $+\infty$

$$\sum_{[illegible]} [illegible] \dots [f_m(n) - A(f_m, x)]^{q_m}$$
$$[illegible] \dots B(f_m, x)^{q_m}$$
$$+ o[xB(f_1, x)^{q_1} B(f_2, x)^{q_2} \dots B(f_m, x)^{q_m}]$$

[illegible]

$$\sum_{[illegible]} \left[\frac{f_1(n) - A(f_1, n)}{B(f_1, n)}\right]^{q_1} \left[\frac{f_2(n) - A(f_2, n)}{B(f_2, n)}\right]^{q_2} \dots \left[\frac{f_m(n) - A(f_m, n)}{B(f_m, n)}\right]^{q_m}$$
$$[illegible]$$

Il résulte de là que, *si* $N_E(f_1, f_2, \dots, f_m; x; t_1, t_2, \dots, t_m)$ *est le nombre des entiers positifs* $n \leq x$ *et appartenant à* E *pour lesquels on a* (1), *et* $N_E^*(f_1, f_2, \dots, f_m; x; t_1, t_2, \dots, t_m)$ *le nombre de ceux pour lesquels on a* (1′), *on a pour x infini*

$$[illegible] \sim N_E^*(f_1, f_2, \dots, f_m; x; t_1, t_2, \dots, t_m)$$
$$\sim D(E) N(f_1, f_2, \dots, f_m; x; t_1, t_2, \dots, t_m).$$

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1307.

(2) Nous avons déjà énoncé un cas très particulier de ce théorème à un congrès de l'Union mathématique italienne (*Dagli Atti del V Congresso dell'Unione Matematica Italiana*, Pavia-Torino, 1955, p. 250-252).

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les fondements de la théorie fine du potentiel.* Note de M. GUSTAVE CHOQUET, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Lorsqu'on considère un potentiel newtonien comme une mesure, on perd quelques propriétés « fines », mais la théorie se simplifie. Pour des noyaux plus généraux, une bonne méthode est d'étudier d'abord les potentiels-mesures puis, au moyen de quelques théorèmes-clefs étudiés ici, de traduire pour les potentiels-fonctions les résultats obtenus.

1. RAPPELS. — Pour les définitions d'un noyau G sur E et de $\mathfrak{M}_+$, *voir* une Note précédente (1). L'adjoint de G est noté $\check{G}$: $\check{G}(x, y) = G(y, x)$.

On dit que G est *très régulier* si G est fini continu hors de Δ (diagonale de E × E), [illegible] sur Δ, et si G et $\check{G}$ sont réguliers. Lorsque la restriction de $G\mu$ à $S\mu$ (support [illegible] de μ) compact est bornée il existe, *si* G *est régulier*, une suite croissante $\mu_n \to \mu$ avec $G\mu_n$ fini et continu dans E.

2. Pour simplifier les énoncés, E sera désormais compact.

DÉFINITION 1. — *Pour tout compact* K ⊂ E, *la* G-capacité *de* K *est la borne supérieure de* μ(K) *pour toutes les mesures* μ *telles que*

$$S\mu \subset K \quad \textit{et} \quad G\mu \leq 1 \quad \textit{partout dans}\ E.$$

Si G-cap $K < \infty$, il existe alors une telle μ_0 qui réalise ce maximum; l'ensemble de ces *distributions capacitaires* μ_0 est convexe et compact. La G-capacité est une fonction croissante, sous-additive et continue à droite. On définit ensuite classiquement G-cap$_*$, G-cap* et le G-quasi-partout (G-q.-p).

Grandes valeurs d'un potentiel. — Pour toute $\mu \in \mathfrak{M}_+$, l'ensemble des x tels que $G\mu(x) > h$ est un ouvert ω tel que $\check{G}$-cap $\omega \leq \mu(E)/h$. En particulier, l'ensemble $I(\mu)$ des x tels que $G\mu(x) = +\infty$ est un G_δ de $\check{G}$-cap* nulle.

THÉORÈME 1. — *Soit* G *régulier et fini continu hors de* Δ. *Pour toute mesure* μ, *et tout* $\varepsilon > 0$, *il existe un ouvert* ω, *tel que* $\check{G}$-cap $\omega < \varepsilon$, *et tel que la restriction de* $G\mu$ *à* $\complement\omega$ *soit finie et continue.*

Comparaison des capacités pour G *et* $\check{G}$:

PROPOSITION 1. — *Soit* G *régulier; soit* K *compact* $\subset$ E.
Alors

$$(\text{G-cap}\,K = 0) \Rightarrow (\check{\text{G}}\text{-cap}\,K = 0).$$

PROPOSITION 2. — *Si* G *est très régulier, les ensembles de capacité extérieure nulle sont les mêmes pour* G *et* $\hat{G}$.

[Utiliser des résultats antérieurs [2] et le lemme suivant.]

LEMME. — *Si* G *satisfait au principe du maximum* h-dilaté [2] *on a pour tout compact* K,

$$\check{\text{G}}\text{-cap}\,K \leq 4h\,\text{G-cap}\,K.$$

Mesures normales et mesures singulières :

DÉFINITION 2. — *Pour tout noyau* G *sur* E, *une mesure* $\mu \in \mathfrak{M}_+$ *est dite* G-normale *si* $\mu = \lim$ *croissante* μ_n, *où chaque* $G\mu_n$ *est fini continu. Une mesure* μ *est dite* G-singulière *si aucune* $\mu' \leq \mu$ *n'est* G-normale.

Toute mesure μ se décompose d'une façon et d'une seule en une partie normale et une partie singulière.

PROPOSITION 3. — *Soit* G *régulier; soit* μ *une mesure* G-*normale. Pour tout* $\varepsilon > 0$, *il existe* $\eta > 0$ *tel que pour tout* $X \subset E$:

$$(\text{G cap}^* X < \eta) \Rightarrow (\mu(X) < \varepsilon).$$

PROPOSITION 4. — *Soit* G *très régulier; alors :*

1° *Les mesures normales (resp. singulières) sont les mêmes pour* G *et* $\check{G}$;

2° (μ *singulière*) $\rightleftarrows$ (μ *portée pour un ensemble de* cap. ext. 0);

3° *Pour toute* μ, *ses parties singulière et normale sont ses traces sur* $I(\mu)$ *et* $\complement I(\mu)$.

3. CONVERGENCE DES POTENTIELS. — THÉORÈME 2 (de convergence). — *Soit* G *très régulier. Pour toute suite convergente* $(\mu_n) \to \mu$, *telle que quasi-partout* $G\mu_n(x) \to f(x)$, *on a quasi-partout* $G\mu(x) = f(x)$.

Pour le montrer on se ramène d'abord, en utilisant le théorème 1, à l'étude des restrictions des $G\mu_n$ et $G\mu$ à un compact K sur lequel ces restrictions soient finies continues et sur lequel f soit défini.

Soit A (resp. $A_{p,q}$) l'ensemble des $x \in K$ tels que $f(x) > G\mu(x)$ [resp. $G\mu_{p+n} \geqq G\mu(x) + 1/q$ pour tout $n \geqq 1$]; l'ensemble $A_{p,q}$ est compact et $A = \bigcup_{p,q} A_{p,q}$.

On montre alors que cap $A_{p,q} = 0$, en utilisant la formule

$$\int G\pi \, d\nu = \int \check{G}\nu \, d\pi.$$

Variation de $G\mu$ *en fonction* de μ :

Proposition 5. — *Supposons* E *métrique; alors* $\mathfrak{M}_+$ *est métrisable (distance d). Soit* G *un noyau, fini et continu hors de* Δ. *Pour tout* $\varepsilon > 0$, *il existe* $\eta > 0$ *tel que, pour tout* $h > 0$:

$$(\|\mu\| < 1, \|\nu\| < 1, d(\mu, \nu) < \eta) \Rightarrow |G\mu(x) - G\nu(x)| < h$$

sauf sur un ensemble A, *réunion finie d'ensembles* A_i *de diamètre* $\delta(A_i) < \varepsilon$, *et tels que* $\sum_i \check{G}\text{-cap}^\star A_i < 1/h$.

Il est faux, même pour un noyau newtonien, que si $\mu_n \to \mu$, il existe une sous-suite telle que $G\mu_{n_i}(x) \to G\mu(x)$ quasi-partout. Ce sont les potentiels continus qui fournissent la bonne topologie sur l'ensemble des potentiels : Soit $\nu_0 \in \mathfrak{M}_+$ avec $\check{G}\nu_0$ finie continue; pour $\mu \in \mathfrak{M}_+$ on a

$$\int G\mu \, d\nu_0 = \int \check{G}\nu_0 \, d\mu < \infty ;$$

donc tout $G\mu$ est élément de l'espace L_{ν_0} des fonctions ν-intégrables, avec la norme $\|\varphi\| = \int |\varphi| \, d\nu_0$.

Théorème 3. — *Pour tout noyau G, et toute* $\nu_0 \in \mathfrak{M}_+$ *de* $\check{G}$*-potentiel continu, l'application* $\mu \to G\mu$ *de* $\mathfrak{M}_+$ *dans* L_{ν_0} *est continue.*

Corollaire 1. — *Si une suite* $\mu_n \to \mu$, *on peut en extraire une sous-suite dont les G-potentiels convergent* ν_0*-presque partout vers* $G\mu$.

Application. — *Soit* G *très régulier. Si* $(\mu_u) \to \mu$, *on a partout*

$$G\mu(x) \leqq \liminf G\mu_n(x),$$

avec égalité quasi-partout.

Corollaire 2. — *L'application* $\mu \to (G\mu)\nu_0$ *de* $\mathfrak{M}_+$ *dans* $\mathfrak{M}_+$, *est continue.*

Corollaire 3. — *Si* ν_0 *est telle que* $\int G\mu \, d\nu_0 > 0$ *pour toute* $\mu > 0$, *le cône convexe* $\mathfrak{P}$ *des images dans* L_{ν_0} *des potentiels* $G\mu$ *a une base compacte; la restriction à* $\mathfrak{P}$ *de l'application* $\varphi \to \varphi\nu_0$ *de* L_{ν_0} *dans* $\mathfrak{M}_+$ *est alors une homéomorphie.*

PROPOSITION 6. — *Si G est très régulier, les énoncés suivants sont équivalents :*

1° $G\mu_1(x) = G\mu_2(x)$ *quasi-partout.*

2° $\| G\mu_1 - G\mu_2 \|_{\nu_0} = 0$ *pour toute* ν_0 *de* $\check{G}$*-potentiel continu.*

3° $\| G\mu_1 - G\mu_2 \|_{\nu_0} = 0$ *pour une* ν_0 *telle que* $S\nu_0 =$ *cœur* (³) *de* E (*s'il en existe une*).

Lorsque E est métrisable, il existe toujours une ν_0 telle que $S\nu_0 =$ G-cœur de E.

THÉORÈME 4. — *Soit* G *très régulier; soit* ν_0 *avec* $\check{G}\nu_0$ *continu et* $S\nu_0 =$ G-*cœur de* E. *Les énoncés suivants sont équivalents :*

1° *L'application* $\mu \to G\mu$ *de* $\mathcal{M}_+$ *dans* L_{ν_0} *est une homéomorphie.*

2° *L'application* $\mu \to (G\mu)\nu_0$ *de* $\mathcal{M}_+$ *dans* $\mathcal{M}_+$ *est une homéomorphie.*

3° *L'ensemble des* $\check{G}\nu$ *continus est total dans* $\mathcal{C}(E)$.

4° $[G\mu_1(x) = G\mu_2(x)$ *quasi-partout*$] \Rightarrow (\mu_1 = \mu_2)$.

C'est le théorème de base qui relie la théorie fine à la théorie des potentiels-mesures. L'équivalence de 3° et 4° ne dépend pas de l'existence de ν_0; c'est une conséquence du théorème de Hahn-Banach.

[Il existe G symétrique, très régulier, tel que $(G\mu_1(x) = G\mu_2(x)$ q. p.) n'entraîne pas $(G\mu_1 = G\mu_2)$.]

Suites croissantes de potentiels. — Soit G tel que l'ensemble des x vérifiant $G\mu(x) \leq h$ ne soit pas de G-capacité o au voisinage de x_0 si $G\mu(x_0) < h$. Alors : 1° Si $(\mu_n) \to \mu$, avec $(G\mu_n)$ croissante, on a $G\mu = \lim . G\mu_n$; 2° $[G\mu_1(x) = G\mu_2(x)$, G-q. p.$] \Rightarrow (G\mu_1 = G\mu_2)$.

Topologie fine. — La topologie G-fine sur E est la moins fine rendant continus les $G\mu$ bornés ($\mu \geq 0$). Si $A \subset E$, A est G-*effilé* en $x_0 \in E$ si x_0 est G-finement isolé dans $(x_0 \cup A)$.

Problèmes. — Si A est G-effilé en tout point, est-il de capacité ext. nulle? Tout compact de capacité o est-il G-effilé partout?

(¹) *Voir* G. CHOQUET, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 635.

(²) *Voir* définition 3 et corollaire des propositions 1 et 2 dans CHOQUET, *loc. cit.*

(³) Le G-cœur de E est le complémentaire du plus grand ouvert de G-capacité nulle de E.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la structure des corrélations triples en turbulence homogène associée à un champ de vitesses moyennes.* Note (*) de M. **ANTOINE CRAYA**, transmise par M. Henri Villat.

Utilisant une expression nouvelle du tenseur spectral Φ_{ijk} à l'aide de quatre scalaires, des équations réduites sont formées permettant de les calculer à partir des corrélations quadruples. L'hypothèse où ces dernières s'expriment simplement en fonction des corrélations doubles est notamment considérée.

La présente Note poursuit l'exploration théorique de l'anisotropie imposée à la turbulence homogène par un champ de vitesses moyennes caractérisé par

$\partial u_i/\partial x_k = \lambda_{ik}$. Nous avons montré [1] que le calcul numérique du tenseur spectral Φ_{ij} est possible en fonction du tenseur Ω_{ij} formé à partir des corrélations triples. Bien qu'il soit admissible pour une première approximation de s'arrêter à une structure isotrope pour Ω_{ij} il est important d'étudier également la structure de ce dernier tenseur.

Nous utilisons pour cela l'équation des corrélations triples que nous avons établie précédemment [2] et dont nous rappelons la forme abrégée :

$$\Psi_{ijk} = \Omega_{ijk} - \nu(k^2 + k'^2 + k''^2)\,\Phi_{ijk}$$

Nous supposons Ω_{ijk} connu et nous proposons de calculer Φ_{ijk}. Cette résolution est possible grâce à la propriété que nous avons démontrée [3] pour Φ_{ijk} de pouvoir s'exprimer dans le cas général d'un fluide incompressible à l'aide seulement de quatre scalaires Γ et θ, Ψ et Ω. La même propriété s'applique à Ψ_{ijk} et le premier objectif est d'en former les scalaires de base que nous désignons par Γ_t θ_t Ψ_t et Ω_t en fonction des premiers. Passant sur les développements assez longs de cette détermination nous nous bornons à en donner le résultat final.

Appelant φ φ' φ'' les angles des vecteurs $(\vec{k}, \vec{k}')$, $(\vec{k}', \vec{k}'')$ et $(\vec{k}'', \vec{k})$ et compte tenu de la condition d'incompressibilité $\lambda_{ii} = 0$ nous obtenons :

$$\begin{aligned}
\Gamma_t = & -\lambda_{lm}\frac{k^2 k'^2 \sin^3\varphi}{k''}\left(k_l\frac{\partial}{\partial k_m} + k'_l\frac{\partial}{\partial k'_m}\right)\left[\frac{k''}{k^2 k'^2 \sin^3\varphi}\Gamma\right] \\
& + 2\lambda_{lm}[\beta'_l\gamma_m\Psi + \beta_l\gamma_m\Psi' + \beta''_l\gamma_m\Psi''],
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Psi_t = & -\lambda_{lm}\sin\varphi''\left(k_l\frac{\partial}{\partial k_m} + k'_l\frac{\partial}{\partial k'_m}\right)\left[\frac{1}{\sin\varphi''}\Psi\right] \\
& + \lambda_{lm}(\gamma_l\beta'_m - \beta'_l\gamma_m)\Gamma + 2\lambda_{lm}(\beta''_l\gamma_m\theta' + \beta_l\gamma_m\theta''),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\theta_t = & -\lambda_{lm}\frac{1}{kk'^2\sin\varphi}\left(k_l\frac{\partial}{\partial k_m} + k'_l\frac{\partial}{\partial k'_m}\right)[kk'^2\sin\varphi\,\theta] \\
& + \lambda_{lm}[(\gamma_l\beta''_m - \beta''_l\gamma_m)\Psi' + (\gamma_l\beta_m - \beta_l\gamma_m)\Psi''] + 2\lambda_{lm}\beta'_l\gamma_m\Omega,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Omega_t = & -\lambda_{lm}\frac{1}{(kk'\sin\varphi)^3}\left(k_l\frac{\partial}{\partial k_m} + k'_l\frac{\partial}{\partial k'_m}\right)[(kk'\sin\varphi)^3\Omega] \\
& + \lambda_{lm}[(\gamma_l\beta'_m - \beta'_l\gamma_m)\theta + (\gamma_l\beta_m - \beta_l\gamma_m)\theta' + (\gamma_l\beta''_m - \beta''_l\gamma_m)\theta''].
\end{aligned}$$

La deuxième étape est de former les scalaires de base de Ω_{ijk} que nous désignons par Γ_q, θ_q, Ψ_q, Ω_q ; une hypothèse est ici nécessaire sur les corrélations quadruples, par exemple celle de Proudman et Reid les reliant aux corrélations doubles comme pour une loi de probabilité normale [2]. Le calcul, d'ailleurs sans difficulté, effectué dans ces conditions et pour Φ_{ij} le plus général, conduit à des expressions assez longues que nous ne donnerons pas. Il nous paraît, en effet préférable, au moins en première analyse, de s'arrêter à la forme isotrope de Ω_{ijk} correspondant à $\Phi_{ij} = \Phi\Delta_{ij}$. On obtient dans ce cas le résultat très

simple (Ψ_q et Ω_q sont nuls) :

$$\Gamma_q = \frac{\sin\varphi}{k''}[k^2\Phi(\Phi''-\Phi') + k'^2\Phi'(\Phi-\Phi'') + k''^2\Phi''(\Phi'-\Phi'')],$$
$$\theta_q = k\sin\varphi\,\Phi'(\Phi-\Phi'').$$

Le calcul du scalaire de base Γ par exemple, s'effectue dès lors à partir de l'équation :

$$\Gamma_t = \Gamma_q - \nu(k^2+k'^2+k''^2)\Gamma,$$

et de même pour Ψ, θ et Ω. Le cas particulier où λ_{ik} correspond à une déformation pure apporte une simplification importante en annulant les termes en θ, θ' et θ'' dans Ω_t, ceux en Ψ' et Ψ'' dans θ_t, celui en Γ dans Ψ_t Pour une déformation pure plane notamment, $\lambda_{11} = -\lambda_{22} = a$, il y a avantage à substituer à k_1, k_2 (et k'_1, k'_2) les coordonnées curvilignes

$$2x_1 = k_1^2 - k_2^2, \qquad 2x_2 = 2k_1k_2,$$

grâce auxquelles on a

$$\lambda_{lm}\left(k_l\frac{\partial}{\partial k_m} + k'_l\frac{\partial}{\partial k'_m}\right) = a\left(\frac{\partial}{\partial x_1} + \frac{\partial x'_1}{\partial}\right),$$

et la détermination successive de Γ, Ψ, θ et Ω se ramène à des quadratures.

Le tenseur Φ_{ijk} étant complètement déterminé à partir de Γ, θ et Ψ, Ω, on trouve aisément à partir de la définition (2) de Ω_{ij}, son expression en fonction de ces derniers :

$$\Omega_{ij} = \int k'\sin\varphi'[\cos\varphi(\Gamma+\Gamma^*)\beta_i\beta_j + (\theta''+\theta''^*)\gamma_i\gamma_j$$
$$+ (\Psi'\cos\varphi + \Psi^*)\beta_i\gamma_j + (\Psi + \Psi'^*\cos\varphi)\gamma_i\beta_j]\,d\vec{k}'.$$

Nous rappelons que si la turbulence a un centre de symétrie, Φ_{ijk} (et ses scalaires de base) sont réels.

(*) Séance du 11 mars 1957.
(1) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1448.
(2) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 847.
(3) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 560.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude théorique de diffusion saline turbulente en conduite, en régime permanent.* Note (*) de M. **Roger Lièvre**, transmise par M. Henri Villat.

La distribution de concentration fournie par un type d'injection ponctuel, est établie à partir des solutions de l'équation de diffusion. Ensuite l'incidence des hypothèses de calcul sur les solutions obtenues est examinée.

Dans une Note précédente, nous avons obtenu les solutions de l'équation de

la diffusion. Soit maintenant $c(z, \theta, 0)$ la concentration en $\xi = 0$, la concentration à l'abscisse ξ sera donnée par

$$(9) \qquad c(z, \theta, \xi) = \sum_{m=0}^{m=\infty} (b_{mp} \cos m\theta + c_{mp} \sin m\theta) \sum_{p=0}^{p=\infty} f_{mp}(z)\, e^{-\beta_{mp}\xi}$$

les coefficients b_{mp} et c_{mp} étant calculés suivant le procédé classique applicable aux fonctions orthogonales.

On peut, par exemple, partir de la section d'injection et assimiler le jet de saumure à une émission quasi-ponctuelle.

Il faut toutefois remarquer que l'émission de sel se fait en général par un jet qui induit une diffusion turbulente différente de celle du régime en conduite, et plus élevée en tous cas. Ce mode de calcul sous-estime donc le mélange par diffusion.

Nous calculerons de cette façon, la concentration fournie par une émission ponctuelle au point de coordonnées $z = z_0$, $\theta = 0$.

Les premiers termes utiles du développement sont, pour les valeurs numériques, $k = 0,4$ et $n = 21$. par ordre d'amortissement croissant :

$$(10) \qquad \begin{aligned} c(z, \theta, \xi) = 1 &+ 3,24\, z_0^{0,618}\, z^{0,618} \cos \theta \quad e^{0,0118\xi} \\ &+ 5,12\, z_0^{1,56}\, z^{1,56} \cos 2\theta \quad e^{-0,297\xi} \\ &+ 7,08\, z_0^{2,54}\, z^{2,54} \cos 3\theta \quad e^{-0,0484\xi} \\ &+ 8\left(1 - \frac{3}{2} z_0\right)\left(1 - \frac{3}{2} z\right) e^{-0,0571\xi} \\ &+ 9,06\, z_0^{3,53}\, z^{3,53} \cos 4\theta \quad e^{0,0673\xi} \\ &+ \ldots \end{aligned}$$

De cette formule on déduira aussitôt les distributions correspondant à une injection par tubulure centrale ($z_0 = 0$) et à une tubulure à la paroi ($z_0 = 1$). Celles-ci ont fait l'objet de mesures expérimentales qui seront présentées ultérieurement.

Nous examinerons maintenant quelle est la valeur des hypothèses de calcul introduites dans l'équation de diffusion.

Nous avons d'abord négligé le coefficient de diffusion longitudinale, devant le terme de convection ; si nous reprenons l'équation (1) en supposant $k_3 = k_1 = k/6$ l'équation différentielle f s'écrira :

$$(11) \qquad z(1 - z) f'' + (2 - 3z) f' + \left(s + m^2 - \frac{m^2}{z} + \frac{\beta^2}{6}\right) f = 0.$$

Pour les valeurs numériques $k = 0,4$ et $n = 21$ on aura

$$(12) \qquad z(1 - z) f'' + (2 - 3z) f' + \left[s\left(1 + \frac{s}{16\,500}\right) + m^2 - \frac{m^2}{z} \right] f = 0.$$

Tant que s est inférieur à 8, le terme correctif relatif à la diffusion longitudinale est de l'ordre de $1/2\,000$ en valeur relative. Il est donc légitime de le négliger.

Une autre hypothèse, celle de la distribution uniforme des vitesses, mérite d'être étudiée. Aussi nous reprendrons le calcul pour une distribution à symétrie de révolution et une distribution de vitesse de la forme :

(13) $$\frac{u(z)}{\mathrm{U}} = \frac{p+2}{p}(1 - z^p).$$

On est ainsi conduit à résoudre l'équation différentielle :

(14) $$z(1-z)f'' + (2-3z)f' + s\frac{u(z)}{\mathrm{U}}f = 0.$$

Soit dans notre cas :

(15) $$z(1-z)f'' + (2-3z)f' + \sigma(1-z^p)f = 0, \qquad \sigma = s\frac{p+2}{p}.$$

Les coefficients du développement de f fini pour $z = 0$:

(16) $$f(z) = \sum_{n=0}^{n=\infty} a_n \mathrm{Z}^n$$

vérifient la relation de récurrence :

(17) $$a_{n+1} = \frac{[n(n+2) - \sigma]a_n + \sigma . a_{n-p}}{(n+1)(n+2)}.$$

En général, la série (16) ne converge pas pour $z = 1$, sauf pour les valeurs propres de σ. Ces valeurs propres peuvent être obtenues à partir de l'équation de continuité :

(18) $$\int_0^1 f(z, \sigma)\, z(1 - z^p)\, dz = 0.$$

Pour établir cette propriété, multiplions les termes de (15) par z et intégrons de 0 à 1, il vient :

(19) $$[f' z^2(1-z)]_0^1 + \int_0^1 f(z, \sigma)\, z(1 - z^p)\, dz = 0.$$

f est fini au point $z = 0$, mais possède un point logarithmique en général, au point $z = 1$, la dérivée f' est donc de la forme $a/(1 - z)$ et le terme entre crochets n'est pas nul. Pour les valeurs propres σ, f reste fini, le terme entre crochets est nul et la relation (18) est bien vérifiée. L'intégration terme à terme de f, selon (18) conduit à la série :

(20) $$\mathrm{F}(\sigma) = \sum_{n=0}^{n=\infty} a_n \frac{p}{(n+2)(n+p+2)}.$$

La convergence est lente. Nous avons calculé la première racine, $\sigma = 4{,}166$, en utilisant 17 termes, pour $p = 6$. La valeur correspondante de s est : 3,1245 au lieu de $s = 3$ dans le cas d'une distribution uniforme des vitesses.

Ainsi, le fait de supposer uniforme la distribution de vitesse conduit à un résultat acceptable en première approximation.

(*) Séance du 11 mars 1957.

AÉRODYNAMIQUE DES TURBOMACHINES. — *Détermination expérimentale de la vitesse de rotation du décollement tournant dans une machine axiale par un phénomène induit.* Note (*) de MM. **André Jaumotte** et **Simon Goldstein**, transmise par M. Frans van den Dungen.

1. Nous considérons une machine génératrice axiale à un seul étage dans sa zone de fonctionnement avec décollement tournant. Lorsqu'on désire déterminer la vitesse absolue de rotation du décollement tournant, la mesure est en général faite grâce à une sonde sensible à la valeur instantanée d'une variable de l'écoulement : vitesse (anémomètre à fil chaud), pression totale ou statique (capteur dynamique de pression) ou encore température. Le décollement produit une perturbation suffisante de l'écoulement pour que la sonde de mesure puisse être placée en amont comme en aval du rotor étudié.

S'il y a plusieurs zones de décollement, la fréquence observée est égale au produit du nombre de régions décrochées par la vitesse de rotation du décollement tournant.



Fig. 1. — Tachymètre à lame vibrante à l'entrée du ventilateur.

On peut déterminer le nombre de zones décrochées en utilisant deux sondes dont la position angulaire relative est réglable.

2. Nous avons obtenu une mesure très simple et aisée grâce à un tachymètre à lame vibrante de longueur réglable (*fig.* 1), mis dans l'écoulement avec la lame dirigée dans la direction générale du flux et placée de façon à vibrer dans la direction périphérique. La longueur de la lame est réglée jusqu'à obtenir la résonance avec le décollement tournant. Cette résonance est nettement marquée; la fréquence est lue directement à la graduation de l'appareil. Par déplacement radial du tachymètre on peut déceler si le décollement s'étend sur toute la hauteur de l'ailetage. Notons que les perturbations dues au passage des ailettes sont trop faibles pour donner lieu à une résonance décelable par ce moyen.

La fréquence obtenue est égale au produit du nombre de zones décrochées par la vitesse de rotation absolue du décollement tournant. Il est impossible de déterminer par ce moyen le nombre de régions décrochées.

3. Les fluctuations de l'écoulement produites par le décollement tournant induisent un effet sonore et des vibrations qui permettent la détermination du produit du nombre de zones décrochées par la vitesse de rotation du décollement.

La méthode consiste à effectuer l'analyse harmonique du bruit ou des vibrations avant et après l'apparition du décollement tournant. La comparaison des spectrogrammes révèle immédiatement le pic d'intensité apparaissant avec le phénomène et sa fréquence.

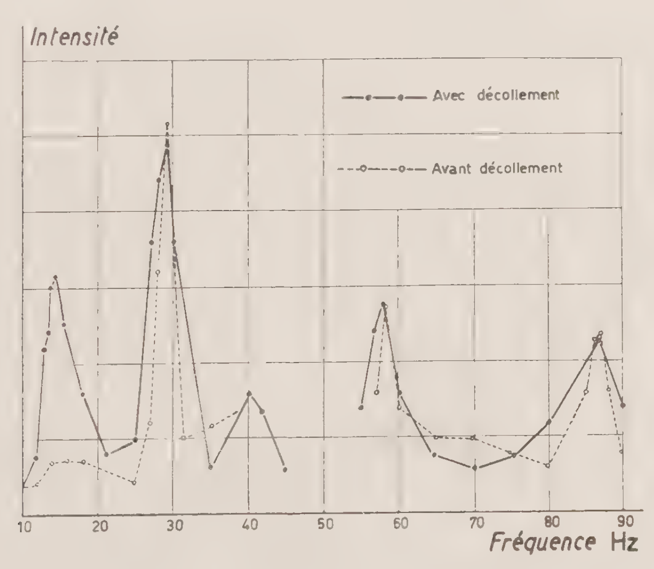


Fig. 2. — Spectre de fréquences du bruit sans et avec décollement tournant.

La figure 2 donne une partie du spectre du bruit émis par un ventilateur axial, tournant à 1750 t/min, relevé avant et après l'apparition du décollement tournant, dont la vitesse est de 14 t/s.

Les figures 3 et 4 donnent le détail de l'analyse du bruit et des vibrations au voisinage de la fréquence intéressante, avec et sans décollement tournant, pour plusieurs vitesses de rotation de la machine. Ces figures montrent

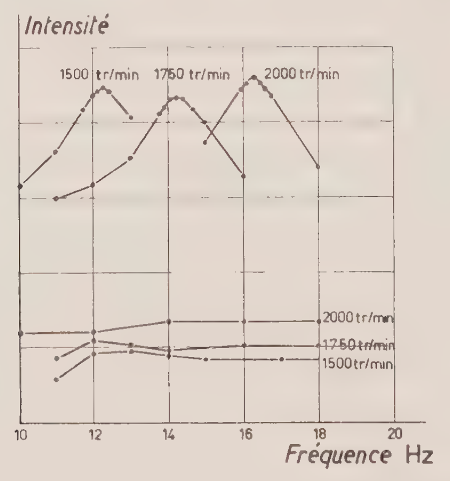


Fig. 3. — Détail de l'analyse du bruit sans et avec décollement tournant pour plusieurs vitesses de rotation de la machine.

que le maximum est nettement marqué et les déterminations précises. Il faut noter que le bruit n'est pas d'intensité constante et que la mesure

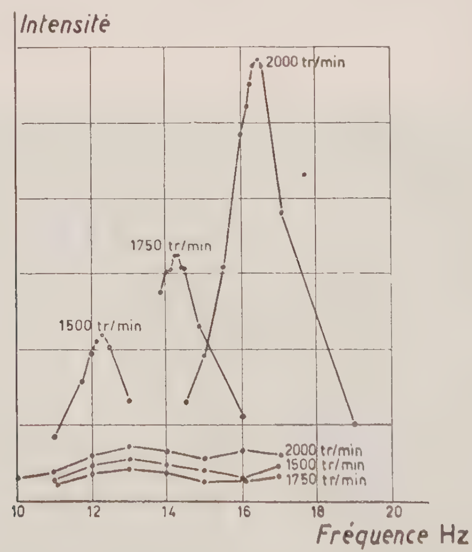


Fig. 4. — Détail de l'analyse des vibrations sans et avec décollement tournant pour plusieurs vitesses de rotation de la machine.

de l'intensité moyenne exige, pour chaque fréquence, une moyenne de 10 à 25 lectures effectuées à des intervalles de temps égaux (par exemple 2 s).

Pour la mesure par vibrations, le capteur est fixé à l'enveloppe de la

machine. Le capteur que nous avons utilisé donne une tension proportionnelle à la vitesse de déplacement du corps vibrant. Cette tension est décomposée à l'analyseur harmonique.

En conclusion, *le produit de la vitesse de rotation du décollement tournant d'une machine axiale à un étage par le nombre de régions décrochées peut être déterminé à partir d'un phénomène induit comme le bruit ou les vibrations, grâce à un analyseur harmonique électrique permettant la décomposition de la tension fournie par le capteur (microphone ou capteur de vibrations).*

(*) Séance du 4 mars 1957.

BALISTIQUE INTÉRIEURE. — *Au sujet de la pression de détonation.* Note de M. **Jean Berger**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Description d'une méthode permettant d'obtenir rapidement une valeur approchée de la pression de détonation des explosifs solides classiques.

Méthode générale. — La méthode générale de calcul des caractéristiques de détonation d'un explosif consiste à résoudre les équations suivantes :

(1) $$\Delta \mathrm{D} = \frac{\mathrm{D} - u}{v}$$ (continuité),

(2) $$p = \Delta \mathrm{D} u$$ (quantités de mouvement),

(3) $$\mathrm{E} - \mathrm{E}_0 = \frac{1}{2} p \left(\frac{1}{\Delta} - v \right)$$ (énergie),

(4) $$p(v - \alpha) = n\mathrm{RT}$$ (état)

Δ, densité de chargement (g/cm³); D, vitesse de l'onde de détonation; u, vitesse des gaz sur le front de détonation; p, pression de détonation; v, volume; α, covolume; n, nombre de molécules par gramme de gaz brûlés.

Il faut joindre à ce système les équations chimiques et la condition de Chapman-Jouguet, qui exprime que la vitesse relative de l'onde de détonation est égale à la célérité locale du son.

Il est clair que D, u, v, p et T sont des grandeurs interdépendantes, de sorte que les erreurs commises sur l'évaluation de la température, entraîneront une erreur sur l'estimation de la pression. Or l'équation la plus incertaine du système précédent est l'équation d'état; il est donc particulièrement intéressant de s'en affranchir lorsque l'on ne s'intéresse pas au calcul de la température.

Relation de Jones. — Il a été montré (¹), indépendamment de l'équation d'état, que l'on pouvait calculer la pression de détonation par la formule

(5) $$p = \frac{\Delta \mathrm{D}^2}{2 + \mathrm{J}} \, \frac{1}{1 + \dfrac{d \log \mathrm{D}}{d \log \Delta}},$$

avec

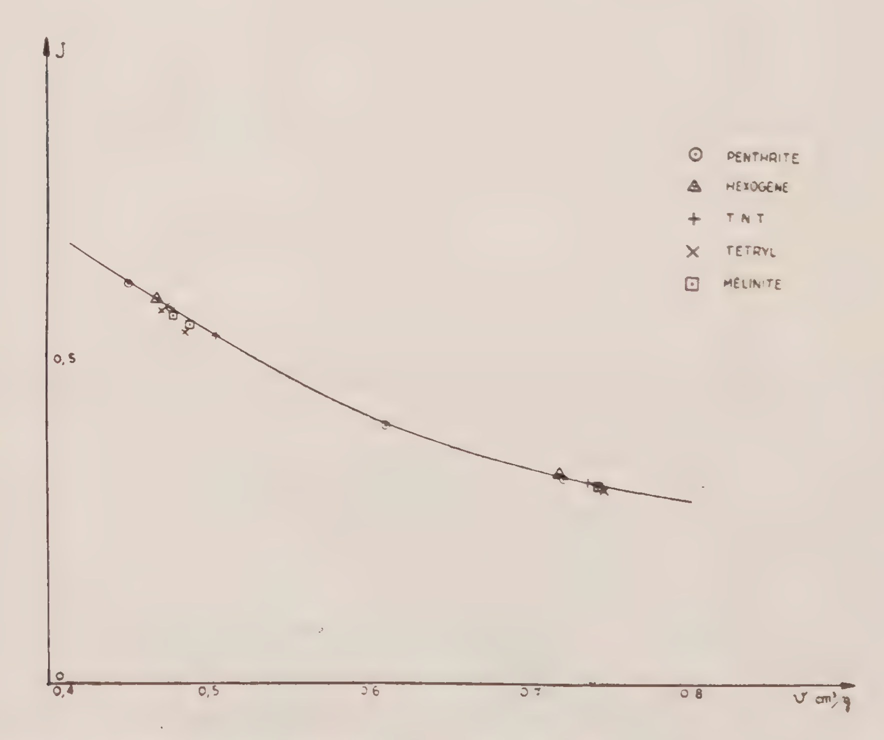
$$\frac{1}{J} = \left\{ \frac{C_p}{p} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p - 1 \right\}. \tag{6}$$

On voit donc, si l'on excepte le facteur J qui nécessite le choix d'une équation d'état, que la pression de détonation peut se déduire de mesures de la vitesse de détonation en fonction de la densité de chargement Δ.

Valeurs moyennes de J. — Il a été montré ([2]), pour un grand nombre d'explosifs purs, que le covolume α pouvait être considéré comme une fonction de la seule variable v. Partant des équations (4) et (6) on déduit alors

$$\frac{1}{J} = \frac{C_v}{nR} \left(1 - \frac{d\alpha}{dv} \right).$$

Or le calcul, effectué pour une douzaine d'explosifs classiques, montre que la quantité C_v/nR est constante à 5 % près environ, de sorte que le coefficient J apparaît comme une fonction de la seule variable v (*figure*).



Calcul de la pression de détonation. — On constate que J varie à peu près de 0,2 à 0,6 et, comme c'est le facteur $2 + J$ qui intervient dans la formule de Jones, on aura une bonne approximation de la pression en prenant pour valeur d'approche $v = (3/4)(1/\Delta)$ (approximation communément admise) et se reportant à la figure.

Par ailleurs la variation de la vitesse de détonation avec la densité de

chargement est généralement linéaire et l'on constate que la dérivée $d\log D/d\log\Delta$ varie assez peu d'un explosif à l'autre (de 0,6 à 0,8 environ) : il est donc également possible d'avoir, en dehors de toute expérimentation, une valeur approchée du second facteur de la formule de Jones.

Nous conclurons finalement de la discussion qui précède que l'on peut écrire, pour tous les explosifs classiques :

$$0,2 < \frac{p}{\Delta D^2} < 0,3.$$

Ce résultat recoupe une étude statistique que nous avons effectuée sur un grand nombre d'explosifs et qui nous a montré que l'on peut admettre comme valeur moyenne $u \sim 0,22\,D$; il découle alors de l'équation des quantités de mouvement que $p \sim 0,22\,\Delta D^2$, relation simple fixant la pression en fonction de la densité de chargement et de la vitesse de l'onde de détonation.

(1) H. Jones, *Third Symposium on Combustion Flame and Explosion Phenomena*, 1949.
(2) M. A. Cook, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 518.

BALISTIQUE INTÉRIEURE. — *Détermination directe de la vitesse des gaz brûlés derrière le front de détonation d'un explosif solide.* Note de M. **Jean Viard**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Méthode expérimentale basée sur le marquage d'une tranche de matière et l'utilisation de la radiographie-éclair pour déterminer la vitesse des gaz brûlés derrière un front de détonation.

Principe de l'expérience. — Lors du passage du front de détonation se propageant à la vitesse D dans un explosif au repos, la matière gazeuse acquiert brusquement une vitesse u, dirigée dans le même sens que D. Si l'on peut « marquer » une tranche de matière et repérer, à un instant donné, sa position par rapport au front de détonation, on pourra connaître u.

Dispositif expérimental. — Le « marquage » de la matière est effectué en insérant une feuille mince de plomb (épaisseur, 0,02 mm) dans une section à 45° d'une cartouche d'explosif à section carrée.

On admet que la feuille de plomb, grâce à sa faible épaisseur, est entraînée par les gaz brûlés à leur vitesse.

A un instant donné, la partie de la feuille de plomb qui n'a pas encore été atteinte par le front de détonation est restée en place, alors que la partie atteinte par la détonation s'est déplacée à la vitesse u (supposée constante) depuis que le front de détonation l'a traversée. La feuille de plomb prend une forme caractéristique du rapport u/D.

Cette forme est photographiée par une radiographie éclair de la cartouche en train de détoner. L'installation de radiographie-éclair utilisée fonctionne sous 300 kV et donne un temps de pose de 0,5 μs environ, avec un tube spécial à cathode froide et à anode conique. La figure 1 représente une radiographie obtenue avec une cartouche de côté 30 mm d'un explosif à large zone de réaction, détonant à 5 750 m/s, qui se trouvait disponible dans un conditionnement convenable.

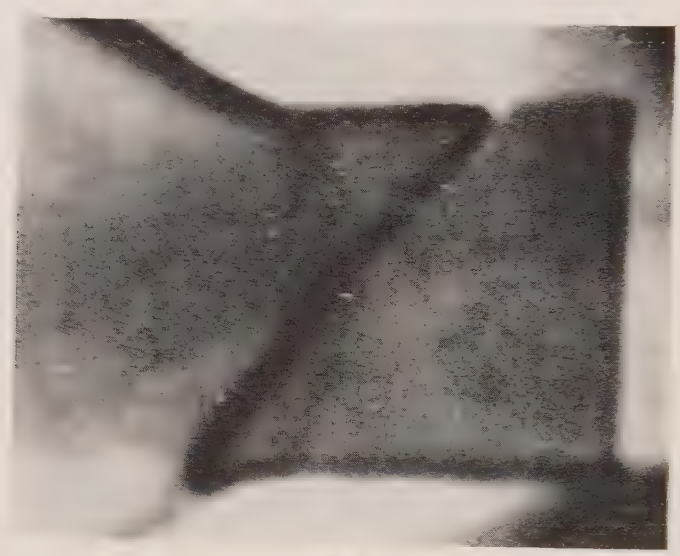
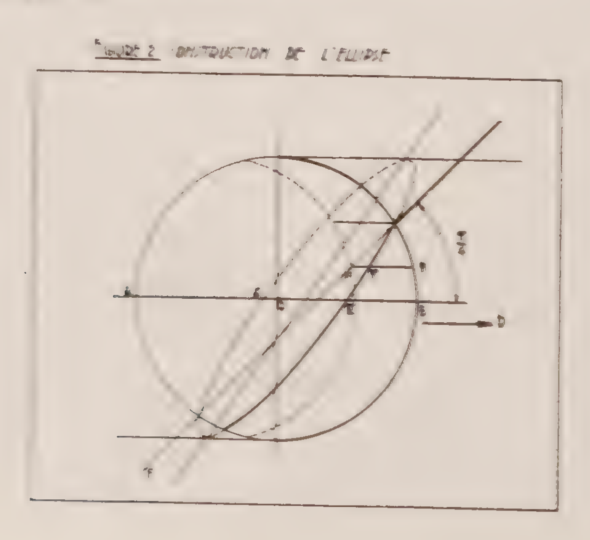


Fig. 1.

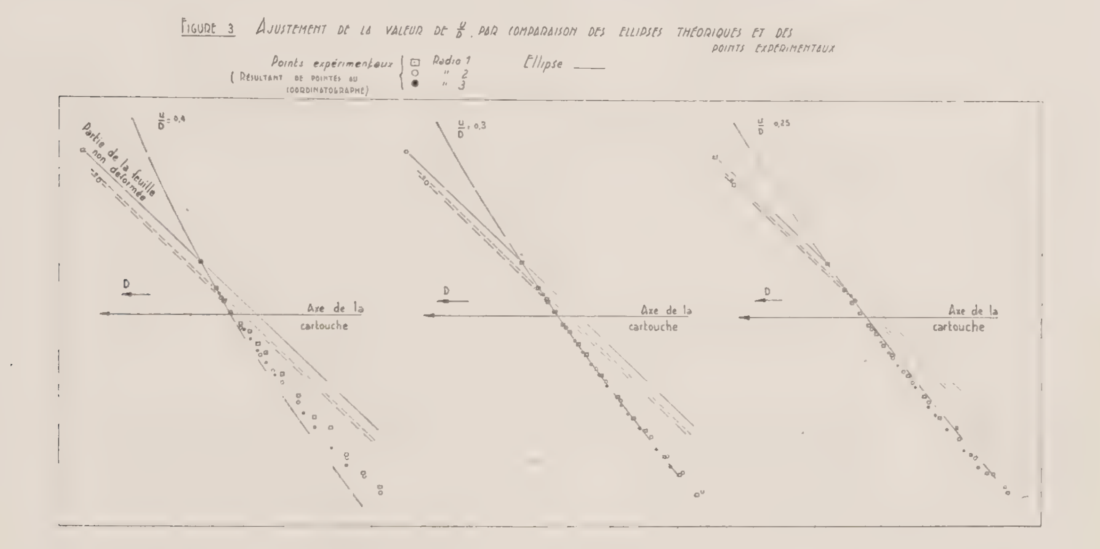
Résultats. — On constate sur les radiographies que le front de détonation est sphérique, de rayon 17,5 mm. Il est possible de construire la courbe représentant la forme de la feuille de plomb F dans le plan médian de la cartouche (fig. 2).



On a

$$\frac{\mu M'}{\mu M} = \frac{u}{D}.$$

La courbe cherchée est la transformée du cercle dans une affinité de rapport u/D, de direction D et admettant la droite F comme droite des points doubles. C'est donc une ellipse, dont deux diamètres conjugués sont $A'B' = AB \times u/D$ et le transformé du diamètre vertical du cercle.



Ces diamètres conjugués étant constants en direction et en grandeur, l'ellipse se conserve, mais se déplace à la vitesse $\vec{u}$ lorsque la droite F se déplace à la vitesse $\vec{D}$.

On a construit (*fig.* 3) trois de ces ellipses correspondant à $u/D = 0{,}25$, 0,30 et 0,40, et porté sur ces graphiques les points expérimentaux résultant de trois radiographies. On constate que l'accord est très satisfaisant pour $u/D = 0{,}30$. Cet accord justifie d'ailleurs l'hypothèse faite d'une vitesse u pratiquement constante dans la zone de réaction.

Cette hypothèse n'est d'ailleurs plus vraie près du bord de la cartouche, en raison du caractère bidimensionnel de l'écoulement dans cette zone, et cela explique les divergences qui apparaissent dans la partie inférieure du graphique.

THERMODYNAMIQUE. — *Étude de la distillation d'eau chaude sans apport ultérieur de chaleur.* Note de MM. **Jean Savornin** et **Georges Lejeune**, présentée par M. Gustave Ribaud.

De l'eau, préalablement chauffée, s'évapore dans un récipient dont les parois sont à la température ambiante. Partant d'eau à 60°, on peut récupérer sur ces parois 3 à 4 % d'eau distillée; à 90°, ce pourcentage s'élève à plus de 6 %. De l'eau chauffée par la radiation solaire pourrait ainsi être distillée pendant la nuit, dans un évaporateur-condenseur.

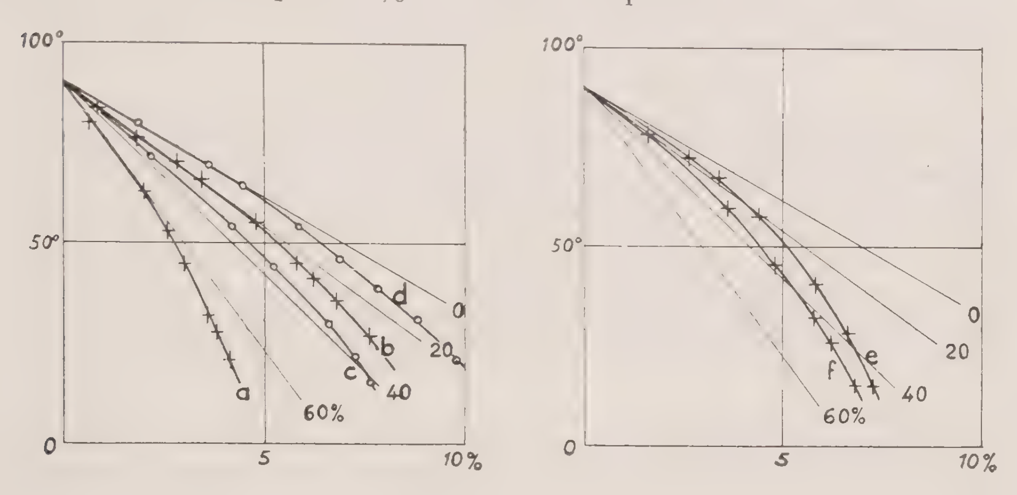
Nous avons précédemment montré [1] que le rendement des distillateurs solaires du type serre n'était pas augmenté par des améliorations de forme, ni par des modifications tendant à faciliter la convection pour amener l'air humide en contact avec des surfaces froides. Or, ces surfaces recueillent moins d'eau distillée que les vitres insolées : on doit penser que la vapeur d'eau se condense en grande partie dès qu'elle rencontre la vitre insolée, et que la température de l'air humide qui atteint les autres surfaces est déjà très basse.

C'est la conception même de l'appareil qui semble limiter le rendement; en effet, deux opérations opposées y sont effectuées : chauffage et évaporation de l'eau, puis condensation. Il serait peut-être avantageux de chauffer seulement l'eau dans des capteurs solaires, qui permettent d'obtenir des températures de 80° et même davantage, de la stocker dans des réservoirs calorifugés, et de l'envoyer dans un évaporateur-condenseur séparé.

Nous avons donc étudié l'évaporation et la condensation d'un volume d'eau chaude abandonné à lui-même. Si m_1 grammes d'eau sont pris à t_1^0, la vaporisation de dm nécessite $L\,dm$ calories et la température baisse de dt, avec $m\,dt = L\,dm$ (on suppose L constant). En l'absence d'autres pertes, la température baisserait jusqu'à la valeur ambiante, la masse m d'eau chaude diminuant suivant la loi : $m = m_1 \exp[(t - t_1)/L_1]$. En réalité, seule une fraction de la chaleur abandonnée par l'eau sert à l'évaporation, le reste constitue des pertes; nous avons porté sur la figure les exponentielles correspondant ainsi à des pertes allant de 0 à 60 %, pour les valeurs $m_1 = 500$ g et $t_1 = 90°$ C choisies dans nos expériences : les températures t de l'eau sont en ordonnée, on a figuré en abscisse la fraction de la masse initiale m_1 qui disparaît par évaporation.

L'eau chaude était d'abord placée à l'air libre dans un bécher (surface 90 cm², hauteur d'eau 55 mm) non calorifugé : la courbe *a* montre que les pertes s'élèvent à plus de 60 %, la quantité d'eau évaporée ne dépasse pas 4,5 % lorsqu'on atteint la température ambiante (15°). Si l'on calorifuge les parois et le fond (courbe *b*), on réduit les pertes et 8 % de l'eau chaude s'évapore. Nous avons ensuite placé l'eau dans une capsule

cylindrique en porcelaine (surface 200 cm², hauteur d'eau 25 mm) non calorifugée : les pertes sont de 35 à 40 %, et 7,7 % de l'eau s'évapore (courbe *c*). Enfin, le même récipient soigneusement calorifugé permet d'obtenir une évaporation de 10 % (courbe *d*), les pertes très faibles au début n'atteignent pas 20 % à la fin de l'opération.



L'eau chaude a ensuite été évaporée dans l'atmosphère close d'une cloche de verre de 12 l dont les parois servaient de condenseur. Le bécher, bien calorifugé, était placé sur le plateau d'une balance et recouvert par la cloche renversée; un joint étanche cloche-bécher était légèrement ouvert au moment de chaque pesée. Les courbes d'évaporation obtenues (*e*, *f*) montrent que 7 à 7,5 % de l'eau chaude à 90° est ainsi évaporée. L'eau condensée sur les parois de la cloche peut être recueillie et pesée, on a trouvé que 75 à 80 % de l'eau évaporée est ainsi récupérée sous forme d'eau distillée. Au total, une fraction allant de 5 à 6,2 % de l'eau à 90° peut être obtenue sous forme distillée dans les meilleures conditions, pour une température ambiante de 20°; l'opération s'effectue en 1 h 30 à 2 h.

Nos courbes permettent de calculer la fraction obtenue lorsqu'on part d'eau à 60° : elle ne dépasse pas 3 à 4 %. Cette température est celle qu'atteint l'eau dans les distillateurs solaires (pendant une faible partie de la journée).

Comme dernière expérience, nous avons placé dans les bacs de nos distillateurs nos 2 et 3 (*cf.* Note citée) de l'eau chaude à diverses températures, les appareils étant disposés à l'intérieur du laboratoire. Les pourcentages d'eau recueillie n'ont effectivement pas dépassé 3,1 % pour 60°, sur l'appareil qui présente le moins de pertes :

Eau chaude prise à......	50°.	60°.	70°.	80°.
Pourcentages d'eau distillée :				
Appareil n° 2....................	1,2	2,0	2,9	3,2
Appareil n° 3....................	2,4	3,1	3,3	3,5

Il résulte de toutes ces mesures que l'utilisation d'eau chauffée à 90° par l'énergie solaire dans un collecteur sans concentration et dirigée vers un évaporateur semble un procédé rationnel pour obtenir de l'eau distillée avec un bon rendement.

(1) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 32.

ÉLECTRICITÉ. — *Influence du support sur la conductibilité électrique de couches très minces d'or. Mesure du facteur de condensation.* Note de M. **Sen-Sik Minn** et Mlle **Suzanne Offret**, transmise par M. Eugène Darmois.

Nous avons étudié le facteur de condensation (1) au premier stade de l'évaporation pour des supports d'oxyde de bismuth, de fluorure de magnésium et de verre nu par la mesure des épaisseurs au moyen d'or radioactif Au 198. Nous n'avons pas trouvé de différences notables même pour des dépôts d'une épaisseur équivalente de 0,04 Å.

La conductibilité électrique de couches très minces d'or est très sensible à la nature du support (2), (3). Pour interpréter ce phénomène nous nous sommes proposés d'étudier l'influence du facteur de condensation de la vapeur d'or au premier stade de l'évaporation sur des supports d'oxyde de bismuth, de fluorure de magnésium et de verre (MO) en évaporant sous vide de l'or radioactif Au 198.

Les dépôts d'oxyde de bismuth ont été préparés par pulvérisation cathodique en atmosphère oxydante comme dans le travail précédent (4). Les couches de fluorure de magnésium ont été obtenues par évaporation thermique du sel sous vide sur des supports de verre chauffés à une température de 270° C environ (3) contrôlée avec un thermocouple enrobé dans le verre. L'or a été évaporé sous un vide de quelques 10^{-6} mm de mercure sur des supports maintenus à la température ordinaire à partir d'un creuset de molybdène quasi ponctuel (Ø = 1,5 mm) et porté à une température de 1 [illegible]° C environ. La température était comparée à travers un pyromètre optique à celle d'un filament de tungstène (5) de Ø = 0,3 mm et 9 cm de longueur disposé sous vide en croix avec l'évaporateur de sorte que l'erreur due à l'absorption du verre de la cloche soit compensée; de plus, nous avons tenu compte du coefficient d'émission du tungstène et du molybdène. A une distance de 16 cm de l'évaporateur nous avons disposé quatre plaquettes respectivement de verre nu, recouverts d'oxyde de bismuth, de fluorure de magnésium ou d'une couche épaisse d'or non radioactif. Les supports étaient symétriques par rapport à la source et la surface visible était un cercle de Ø = 7,955 ± 0,005 mm. Pour minimiser l'effet de rétrodiffusion nous avons déposé sur le dos des plaques toutes les couches supports sauf celle qui se trouvait sur la face à étudier. De cette façon

nous avions des supports globalement identiques. Toutes ces précautions étant prises, les erreurs dues aux conditions géométriques et aux erreurs statistiques du comptage n'excédaient pas 1,5 %.

Les masses d'or condensées étaient mesurées au moyen d'un compteur cloche à rayons β en comparant le nombre de coups-minute obtenu pour chaque dépôt avec celui de dépôts étalons. Les étalons étaient préparés à partir d'une solution très diluée d'une quantité connue d'or radioactif dans l'eau régale. A l'aide d'une microburette quelques gouttes de cette solution étaient déposées dans une coupelle de verre de grand rayon de courbure et de même diamètre que la partie visible des supports. Ces coupelles de verre n'étaient pas dégraissées pour éviter que les gouttes de solution ne s'étalent en une forme irrégulière. Nous avons ensuite calculé l'épaisseur équivalente par la relation $e = m/d\mathrm{S}$, où m est la masse d'or mesurée, d la densité de l'or évaporé sous vide (18,88) et S la surface du dépôt.

Le facteur de condensation varie très peu avec l'épaisseur et aux erreurs d'expériences près ne présente pas d'écart appréciable suivant la nature du support employé. Le tableau donne quelques-unes des valeurs obtenues à partir de couches d'or de 4/100ᵉ d'angström. Il nous semblait que les différences de conductibilité électrique observées pouvaient être dues en partie à une différence dans le facteur de condensation au premier stade de l'évaporation. Nos résultats montrent qu'il n'en est rien. Les épaisseurs condensées sont les mêmes dès le premier stade. Il semble donc que les différentes conductibilités électriques observées soient dues à une différence de la mobilité de l'or sur les supports. Dans le cas d'un support d'oxyde de bismuth, l'or condensé ne présente au début aucune mobilité. En effet, une résistivité superficielle de $1{,}4.10^{12}\,\Omega$ apparaît pour une épaisseur de 4,4 Å. Les résistances obtenues pour cette épaisseur sont très stables en fonction du temps. Par contre, pour de plus fortes épaisseurs, la résistance varie un peu parce que les couches d'or suivantes se réarrangent

	Facteur de condensation		
Épaisseur (Å).	sur oxyde de Bi.	sur verre « MO ».	sur F_2Mg.
0,044	0,97	0,96	0,94
0,59	0,97	0,96	0,96
3,7	0,97	0,97	0,96

Toutefois, la stabilisation est rapide. Dans le cas d'un support de verre nu poli au feu, la surface du verre est plane mais les atomes d'or sont mobiles et la couche se granule; c'est pour cette raison qu'une résistivité superficielle de $1{,}1.10^{12}\,\Omega$ n'apparaît que pour une épaisseur équivalente de 32 Å. Pour un support de F_2Mg une conductivité équivalente n'apparaît que pour 75 Å environ. Nous avons observé que les résistivités des dépôts d'or

sur le fluorure de magnésium sont instables et qu'elles fluctuent autour d'une position d'équilibre.

(1) F. M. DEVIENNE, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 80.
(2) J. S. PRESTON et E. J. GILHAM, *Phil. Mag.*, 7e série, **46**, 1955, p. 1051.
(3) L. HOLLAND et G. SIDDAL, *Vacuum*, **3**, n° 4, 1953, p. 375.
(4) S. MINN et S. OFFRET, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2117.
(5) J. BANNON, *Nature*, London, **157**, 1946, p. 446.
(6) W. L. BOND, *J. Opt. Soc. Amer.*, **44**, n° 6, 1954, p. 429.

MAGNÉTISME. — *Magnétorésistance des lames minces de bismuth.* Note de MM. **PIERRE HUET** et **ANTOINE COLOMBANI**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'étude de la magnétorésistance transversale des lames minces de bismuth, observée quand le champ magnétique est perpendiculaire au plan du courant a pu être menée à bien en utilisant la technique déjà décrite (1), (2), (3). Comme pour l'effet Hall (2) le coefficient de magnétorésistance ne devient important et reproductible qu'après recuit et fusion sous vide du dépôt thermique de bismuth.

Précisons dès maintenant que le maximum de variation ΔR de la résistance électrique, de valeur initiale R, est obtenu en utilisant des dépôts de faible longueur L devant la largeur l. La courbe de la figure 1, valable pour toutes les épaisseurs, indique la variation du coefficient $\Delta R/R$ % en fonction de L/l. Nous avons utilisé le rapport 1/10.

Dans ces conditions, pour des courants continus de quelques milliampères, des champs constants pouvant atteindre 35 000 Oe et une gamme d'épaisseurs comprises entre 25 et 2 800 Å, nous avons obtenu les résultats expérimentaux suivants :

Quel que soit le champ ou l'épaisseur de la lame il y a toujours augmentation de la résistance électrique.

La variation du coefficient $\Delta R/R$ en fonction du champ pour différentes épaisseurs est représentée sur la figure 2. Aucun phénomène de saturation n'est visible sur ces courbes dans l'intervalle d'intensité de champ employé. Entre 15 000 et 35 000 Oe leur allure, qui rappelle celle des courbes de charge d'espace, est convenablement donnée par la formule $\Delta R/R = k\,H^{3/2}$. A champ constant la valeur de $\Delta R/R$ c'est-à-dire de k en fonction de l'épaisseur est représentée sur la figure 3.

Pour chaque valeur du champ, $\Delta R/R$ paraît tendre vers une limite aux fortes épaisseurs. Par contre, au-dessous de 200 Å, dans le domaine entièrement semi-conducteur, le coefficient $\Delta R/R$ est proportionnel à l'épaisseur pour toutes les valeurs du champ. Enfin entre 200 et 1500 Å,

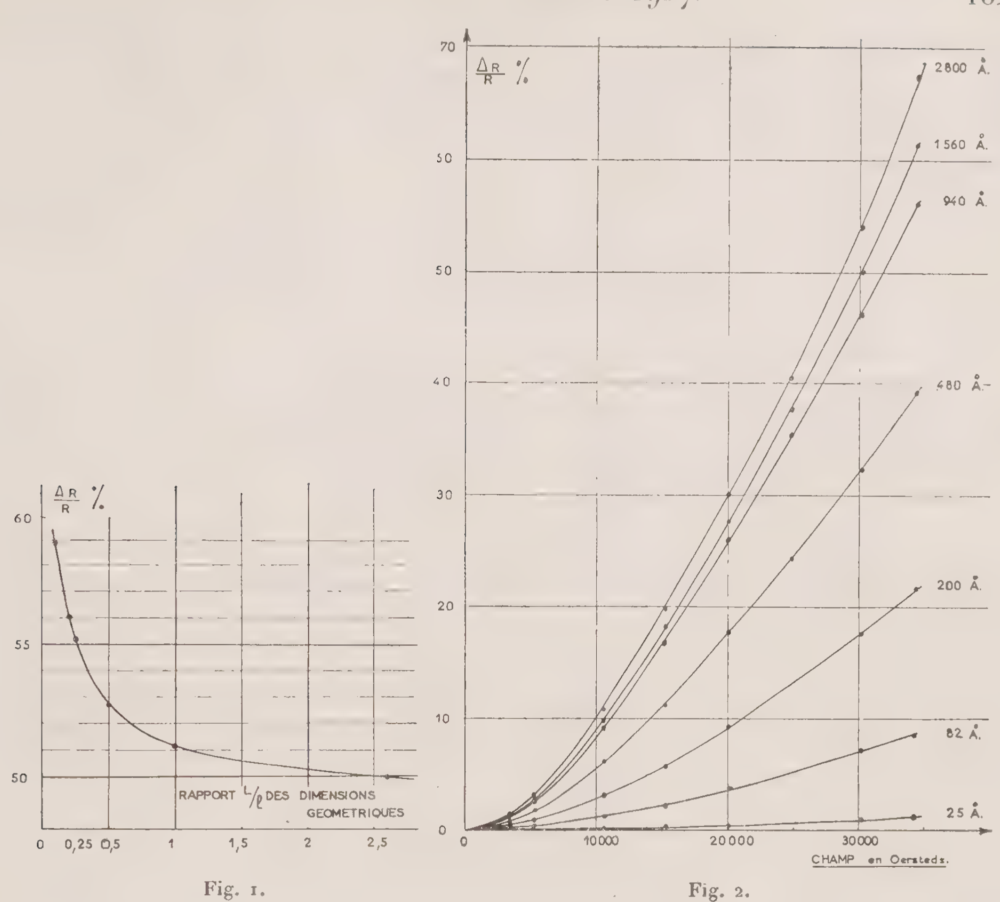


Fig. 1.

Fig. 2.

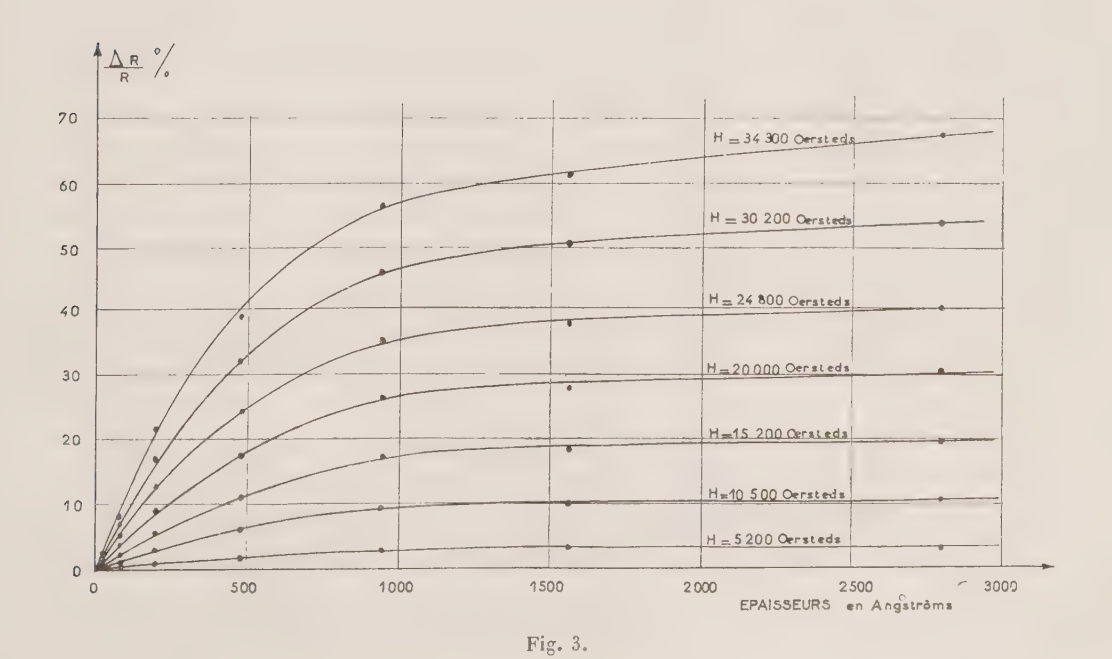


Fig. 3.

$\Delta R/R$ subit une variation continue due à l'influence de plus en plus nette de la conductibilité électronique. Les paliers des courbes apparaissent pour des épaisseurs d'autant plus faibles que le champ est lui-même moins élevé.

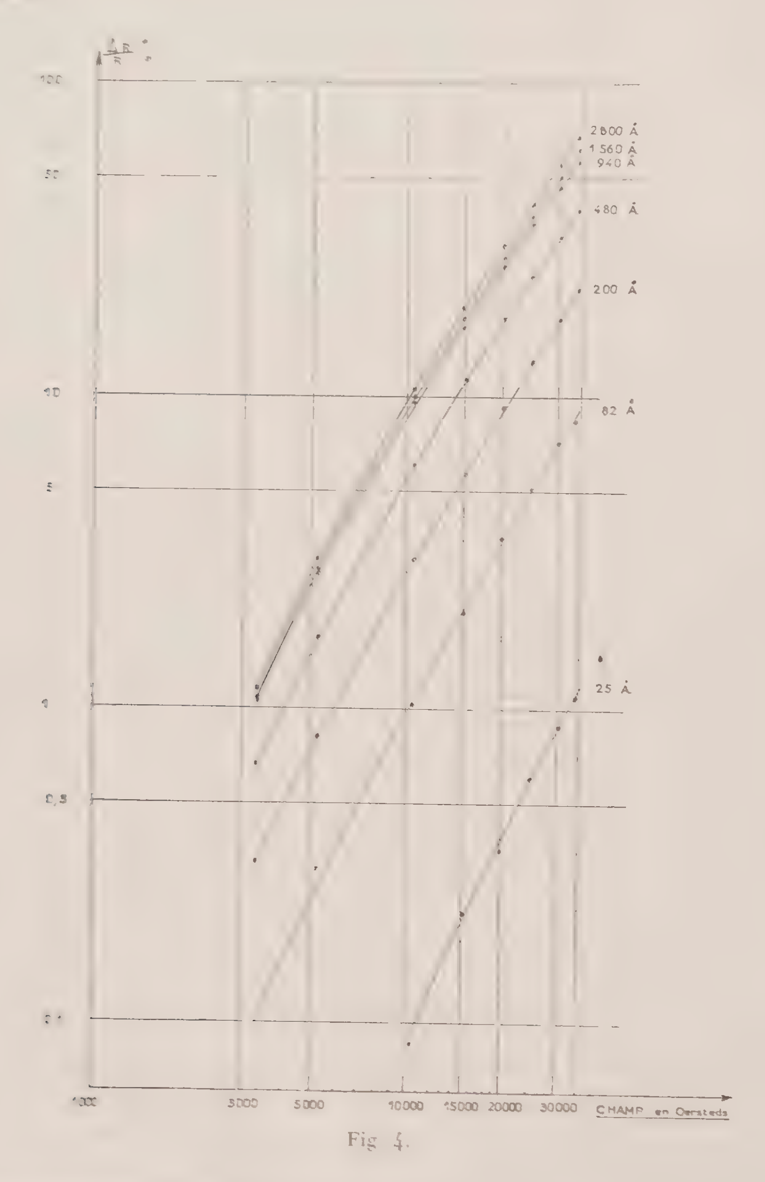


Fig. 4.

En coordonnées logarithmiques la représentation de $\log \Delta R/R$ en fonction de $\log H$ se traduit sur la figure 4 par un faisceau de courbes sensiblement parallèles correspondant chacune à une épaisseur donnée. Entre 15 000 et 35 000 Oe elles sont assimilables à des droites de pente 3,2.

Au-dessus de 1500 Å ces droites se serrent de plus en plus. Le coefficient k devient pratiquement indépendant de l'épaisseur.

Cet ensemble de résultats, indispensables à une interprétation théorique, concorde bien avec ceux obtenus antérieurement pour les variations de la résistivité, du coefficient de température et de l'effet Hall en fonction de l'épaisseur.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 755.
(2) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 865
(3) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1544.

OPTIQUE. — *Dispersion de biréfringence du formiate de strontium dans le visible et le proche infrarouge.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Vergnoux** et M. **Raymond Vierne**, présentée par M. Jean Cabannes.

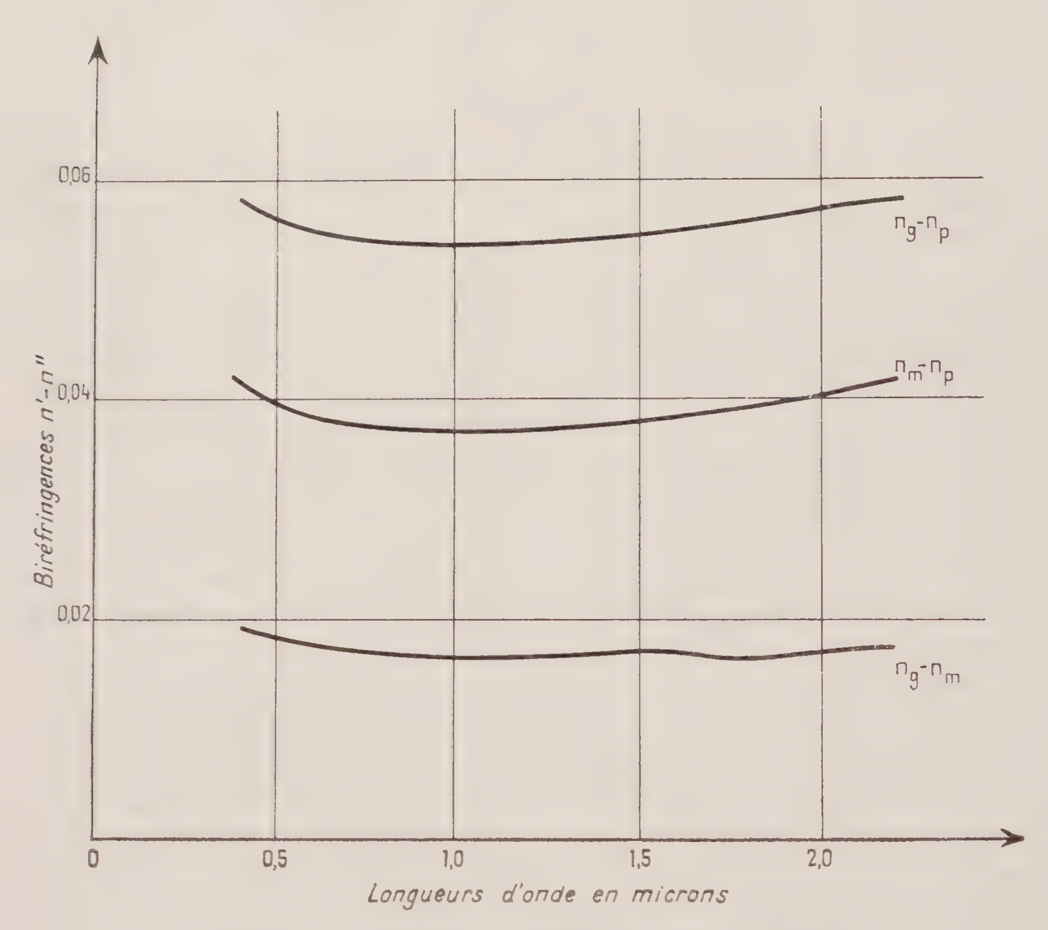
Un monocristal de formiate de strontium dihydraté, $Sr(HCOO)_2, 2H_2O$, de plusieurs centimètres cubes a été obtenu au laboratoire par la méthode de cristallisation par refroidissement lent, sans évaporation, sur un germe placé dans la solution saturée. Six lames transparentes à faces parallèles, de 8 à 12/10e de millimètre d'épaisseur, ont pu être taillées dans ce bloc, deux à deux perpendiculaires aux axes de symétrie de ce cristal orthorhombique et ont servi pour la mesure des trois biréfringences principales; taille et polissage sont d'ailleurs des opérations délicates en raison de la fragilité du cristal et de sa forte biréfringence qui oblige à réaliser un plan-parallélisme assez rigoureux.

Suivant une méthode déjà employée pour d'autres cristaux (1) les biréfringences dans l'intervalle spectral (0,45 — 2) μ sont mesurées pour chaque direction de plan par un seul enregistrement des spectres cannelés donnés par les deux lames entre nicols croisés; on utilise un spectromètre à prismes de quartz et cellule au sulfure de plomb. Pour les longueurs d'onde des bandes obscures est vérifiée la relation $e(n'-n'')_\lambda = k\lambda$; la biréfringence pour la longueur d'onde λ est donc déterminée si l'on connaît l'épaisseur e de la lame et l'ordre d'interférence k. Celui-ci étant élevé, sa détermination est difficile; elle peut se faire par différentes méthodes qui ont donné des résultats concordants : compensation dans le visible par des lames de quartz; constance du rapport des ordres de deux lames dans toute l'étendue du spectre; addition des biréfringences.

Le pointé des franges obscures devient difficile à partir de 1,8 μ où apparaissent de fortes bandes d'absorption du cristal.

Les points expérimentaux, très serrés, permettent de représenter la dispersion de biréfringence à mieux que 1/100e près, de 0,45 à plus de 2 μ (*figure*). Les valeurs des biréfringences dans le visible sont en accord assez satisfaisant avec des mesures d'indices assez anciennes faites par la méthode du prisme par

Schrauf (²). On voit que la dispersion de biréfringence est faible, même aux extrémités de l'intervalle; une légère anomalie de biréfringence, centrée sur 1,7 μ, accuse le dichroïsme de l'une des bandes d'absorption dont le maximum se place sensiblement à cette longueur d'onde; ce dichroïsme est d'ailleurs nettement visible sur les courbes de transmission des lames.



Dispersion des biréfringences du formiate de strontium dihydraté.

Une étude plus complète des spectres d'absorption du cristal sera poursuivie en lumière polarisée, à diverses températures et dans un plus large domaine spectral.

(*) Séance du 25 février 1957.

(¹) Mlle Vergnoux, *Cahiers de Physique*, n° 73, 1956, p. 41.

(²) *Sitzungberichte D. Kaiser. Akad. d. Wissen. zu Wien*, 1860, p. 42.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Sur l'effet de scintillation dans les cellules photovoltaïques au sélénium.* Note de MM. **Maurice Téboul** et **Nicolas Nifontoff**, transmise par M. Louis Néel.

On étudie l'effet de scintillation dans les cellules photovoltaïques au sélénium pour le sens direct et le sens inverse du courant en fonction de l'éclairement et d'une polarisation externe appliquée.

L'un de nous a publié divers résultats sur l'effet de scintillation de cristaux détecteurs [1], [2]. Nous avons cherché à étendre ces recherches à des cellules photovoltaïques à couche d'arrêt au sélénium. Pour chacune d'elles, nous avons mesuré les variations de l'effet de scintillation en fonction de l'éclairement, en présence d'une différence de potentiel extérieure appliquée.

Nous avons réalisé un montage comprenant (*fig.* 1) une source réglable de courant continu, un millivoltmètre à lampe électromètre (linéaire entre 0,01 et 40 V), donnant la tension V aux bornes de la cellule, et, pour la mesure de l'effet de scintillation, un amplificateur sélectif (1000 ± 15 c/s) de grande sensibilité, terminé par un détecteur quadratique. Un oscillographe cathodique

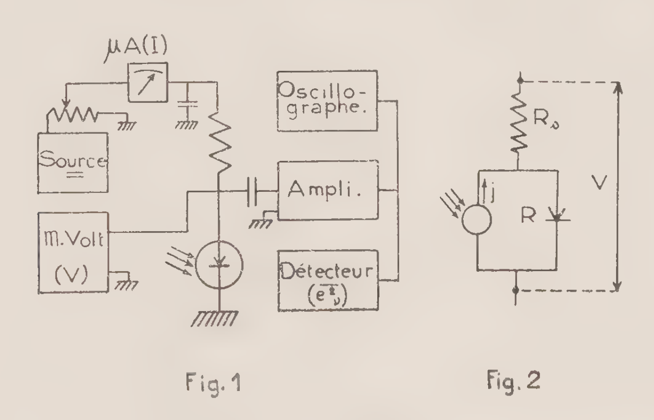


Fig. 1 Fig. 2

permet le contrôle visuel du bruit. Un galvanomètre peu résistant peut donner éventuellement la valeur du courant photovoltaïque j en court-circuit. La cellule est éclairée par une lampe à filament de tungstène, alimentée en courant continu, et à distance réglable de la cellule. Rappelons tout d'abord qu'on admet, en général, qu'une cellule photovoltaïque peut être schématisée par le circuit équivalent constitué par un contact rectifiant R ordinaire, en parallèle avec un générateur fictif de courant, qui n'est traversé que par le courant photoélectrique j qu'il fournit (*fig.* 2). (On négligera la résistance interne R_s de la couche de sélénium.)

Pour chaque cellule, nous avons procédé de la façon suivante :

Une première série d'expériences est effectuée à l'obscurité. On a alors affaire à

un simple contact rectifiant; le seul courant qui le traverse est le courant extérieur I fourni par S et le rapport V/I nous donne, pour chaque valeur de V ou de I, la résistance moyenne R_m du contact. On peut en déduire la valeur de sa résistance dynamique $R_d = dV/dI$; le bruit a été mesuré, compte tenu des diverses résistances extérieures qui, dans le montage, peuvent shunter la résistance R_d de la cellule. On obtient, pour les variations en fonction de I de la composante spectrale $\overline{e_\nu^2}$ de la force électromotrice de bruit localisée dans le cristal, pour R_m, R_d et $y = \log \overline{e_\nu^2} - 2 \log I$, des caractéristiques (*fig.* 3 et 4) de forme analogue à celles trouvées pour d'autres redresseurs (1), (2).

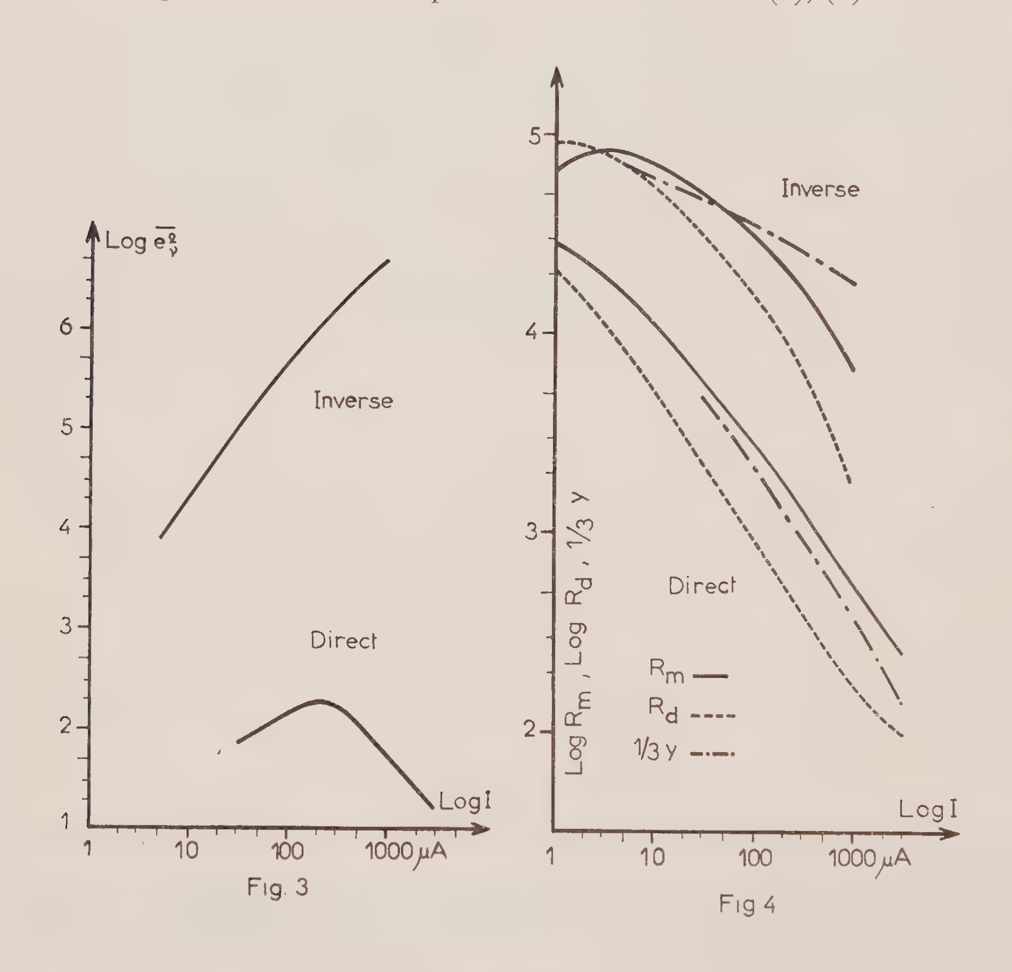


Fig. 3

Fig 4

Dans une seconde série d'expériences, on éclaire la cellule, et l'on ajuste l'éclairement de façon à avoir un courant photovoltaïque j mesuré en court-circuit de valeur définie; on agit alors sur la source de courant S, de façon à faire varier la tension V aux bornes de la cellule, tension qui résulte des effets simultanés de l'éclairement et de la source extérieure S. On mesure, pour chaque valeur de V, la densité spectrale de bruit. (On suppose, pour le calcul du bruit, que la résistance dynamique R_d de la cellule ne dépend que de V; elle varie

alors de la même manière qu'à l'obscurité.) On constate (*fig.* 5) dans les mesures que nous avons faites, pour des j variant de 0 à 500 μA, que le bruit, aussi bien dans le sens direct que dans le sens inverse, est, *en première approximation*, uniquement fonction de la différence de potentiel V, quelle que soit son origine (f. é. m. photovoltaïque ou polarisation extérieure). (Si l'on regarde les choses de plus près, il semble cependant que, pour des forts éclairements, on a, dans le sens direct, une légère décroissance du bruit.)

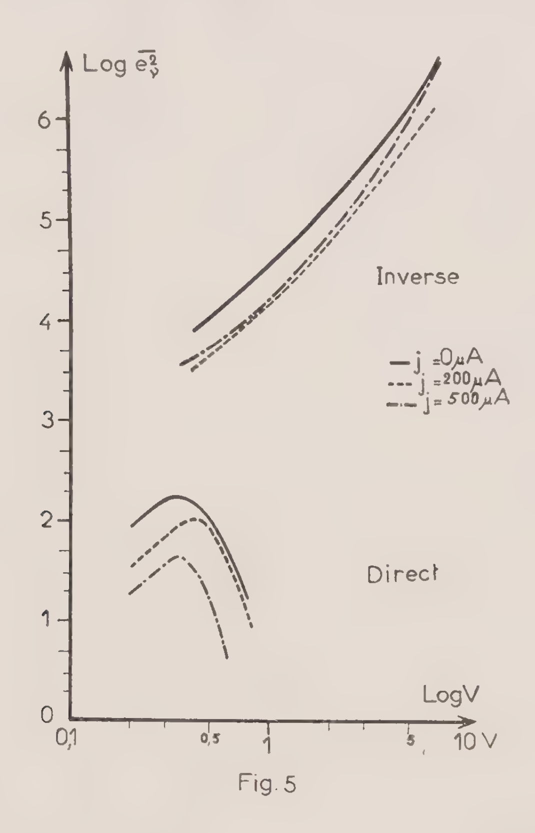


Fig. 5

En résumé, l'effet de scintillation ne paraît pas, en première approximation, influencé par l'éclairement de la cellule, dans la mesure où l'on maintient constante la différence de potentiel V aux bornes du contact rectifiant R. Nos résultats sont en accord avec ceux de U. F. Gianola ([3]) sur des jonctions $p - n$ photovoltaïques au silicium, étudiées *dans le sens direct*, soit à l'obscurité en faisant varier la polarisation externe, soit à l'éclairement, *sans polarisation externe*.

([1]) N. NIFONTOFF, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1117.
([2]) N. NIFONTOFF, *Onde Électrique*, **310**, 1953, p. 58.
([3]) *J. Appl. Phys.*, **27**, 1956, p. 51.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le calcul des sections efficaces d'absorption des particules de grande énergie par les noyaux.* Note de M. **Georges Philbert**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Les données expérimentales sur la répartition de la charge protonique dans les noyaux permettent de calculer les sections efficaces d'absorption des particules de grande énergie. Les hypothèses de base sont discutées et les résultats numériques relatifs à quelques noyaux légers et lourds sont présentés.

Nous nous proposons de discuter les hypothèses sur la base desquelles peuvent être déterminées théoriquement les sections efficaces d'absorption nucléaire des particules (nucléons, pions) de grande énergie (supérieure à 1 GeV environ); nous donnerons ensuite un certain nombre de résultats numériques.

1. Discussion des hypothèses. — La longueur d'onde de la particule incidente est très inférieure aux dimensions des nucléons. La théorie semi-classique de l'absorption (Fernbach, Serber et Taylor) s'applique donc

A. *Hypothèse sur la densité de matière nucléaire.* — Dans un calcul sur la section efficace d'absorption pour les neutrons de 1,4 GeV, Williams [1] a formulé deux hypothèses :

1° les fonctions de répartition des densités neutronique et protonique sont identiques. Cette hypothèse est sérieusement étayée, au moins dans le cas de noyaux lourds, par des études sur l'absorption des mésons π à diverses énergies.

2° les fonctions de répartition de densité nucléonique sont de même forme pour tous les noyaux. Les expériences de Hofstadter et de ses collaborateurs infirment cette hypothèse. La fonction de forme adoptée par Williams n'est certainement pas correcte pour les noyaux légers et moyens.

Il est donc préférable de renoncer à l'hypothèse 2° et d'utiliser dans chaque cas particulier la fonction de répartition obtenue par diffusion électronique. Dans notre calcul nous nous sommes servis des données expérimentales pour les noyaux ^{9}Be, ^{12}C, ^{40}Ca et ^{209}Bi. Pour le noyau de nombre de masse $A = 93$ (nombre de masse moyen des noyaux Br et Ag contenus dans l'émulsion photographique) la fonction de répartition n'a pas été déterminée expérimentalement; nous avons choisi la forme dite de « Fermi »; les valeurs des constantes sont les moyennes des valeurs expérimentales obtenues pour les noyaux moyens et lourds.

B. *Hypothèse sur la portée des forces nucléaires.* — La section efficace d'absorption σ_a est donnée par la formule

$$\sigma_a = \int_0^{\infty} \left\{ 1 - \exp\left[\int_{-\infty}^{+\infty} K(r)\, ds \right] \right\} 2\pi\, b\, db,$$

où s est la coordonnée le long de la trajectoire de la particule incidente,

b le paramètre d'impact de cette particule, r sa distance au centre du noyau. La fonction $K(r)$ se met sous la forme $K(r)=\int \sigma_b F\left|\vec{r}-\vec{r}'\right| \rho(r')\, d^3 r'$; $\overline{\sigma}_b$ est la moyenne pondérée des sections efficaces d'interaction de la particule incidente avec d'une part les protons liés, d'autre part les neutrons liés. $F(\vec{r}-\vec{r}')$ est une fonction, normalisée de façon que $\int F(x)\, d^3 x=1$, qui représente la probabilité relative d'interaction de la particule incidente avec un nucléon situé à la distance r' du centre du noyau. Nous admettons que $K(r)=\rho(r)\overline{\sigma}_b$ où $\rho(r)$ est la densité nucléonique. Ceci revient à choisir pour F, une fonction δ. Ce choix se justifie par l'argument suivant : les interactions inélastiques pion-nucléon et nucléon-nucléon aux énergies de l'ordre de 1 GeV sont décrites comme un phénomène d'absorption de la particule incidente par une sphère semi-transparente; les interactions élastiques sont dues à une diffraction associée à l'absorption; le rayon du nucléon serait de l'ordre de $0{,}8.10^{-13}$ cm. D'autre part la distribution de la charge du proton correspond à un rayon quadratique moyen de $0{,}75.10^{-13}$ cm. Les deux valeurs sont compatibles. La validité des interprétations est discutable, mais nous pouvons nous placer à un point de vue strictement phénoménologique : l'étendue du domaine d'interaction d'une particule avec un nucléon est contenue dans l'étendue de la charge électrique nucléaire telle qu'elle est déterminée expérimentalement.

2. Résultats numériques. — La section efficace élémentaire $\overline{\sigma}_b$ dépendant essentiellement de la nature et de l'énergie des particules incidentes, les calculs ont été faits pour un certain nombre de valeurs de $\overline{\sigma}_b$, arbitrairement choisies dans le domaine de valeurs rencontrées pratiquement. Les résultats pour les noyaux ^{9}Be, ^{12}C, ^{40}Ca, ^{209}Bi et $A=93$ sont donnés dans le tableau. (Pour ^{12}C trois fonctions de répartition ont été utilisées, correspondant à trois déterminations expérimentales successives.)

3. Remarque sur les valeurs de la section efficace d'interaction élémentaire de la particule incidente et du nucléon lié. — Dans le calcul de $\overline{\sigma}_b$ il y a lieu de tenir compte de l'interdiction des collisions conduisant à des états énergétiques des nucléons déjà occupés dans le noyau. Deux conceptions sont possibles :

a. les collisions élastiques et inélastiques sont décrites indépendamment les unes des autres. C'est ce qui a été admis implicitement jusqu'ici (Williams). La réduction de la section efficace due à la liaison porte uniquement sur la diffusion élastique;

b. l'interaction d'une particule de grande énergie avec un nucléon est considérée comme un phénomène d'absorption accompagnée de diffraction. A la modification de l'intensité diffractée doit correspondre une modification de l'intensité absorbée. La réduction de la section efficace due à l'interdiction de certains types de collisions élastiques porte à la fois sur la diffusion élastique et

sur la diffusion inélastique. Le calcul exact exigerait que soit précisée la structure du nucléon. Mais il est évident que l'hypothèse *b* conduit à des effets de réduction plus importants que l'hypothèse *a*.

Tableau des valeurs calculées des sections efficaces σ_a.

Noyau.	A.	$\bar{\sigma}_a$ (10^{-27} cm²).						
		10.	20.	30.	40.	50.	100.	150.
^{9}Be	9	–	–	192	233	269	–	–
^{12}C I	12	–	–	–	261	–	–	–
^{12}C II	–	90	148	188	220	245	303	336
^{12}C III	–	–	–	206	241	266	–	–
^{40}Ca	40	–	–	543	607	656	–	–
(Br-Ag)	93	560	798	920	994	1060	1249	1327
(^{209}Bi)	209	–	–	1660	1767	–	–	–

Fonctions de répartition de la densité nucléonique.

^{9}Be : $\rho(r) = (27/4\sqrt{2}\,\pi a^3)[1 + (18)^{1/2} r/a] \exp[-(18)^{1/2} r/a]$ (²);
^{12}C I : $\rho(r) = \rho_1/\exp[(r-c)/z+1]$, avec $c = 2{,}42.10^{-13}$ cm, $z = 0{,}55.10^{-13}$ cm;
^{12}C II : détermination expérimentale (J. H. Fregeau et R. Hofstadter) (³);
^{12}C III : détermination expérimentale (J. H. Fregeau) (³);
^{40}Ca : détermination expérimentale (B. Hahn, D. G. Ravenhall et R. Hofstadter) (⁴);
(Br-Ag) : $A = 93$, $\rho(r) = \rho_1/\exp[(r-c)/z+1]$, avec $c = 4{,}81.10^{-13}$ cm, $z = 0{,}55.10^{-13}$ cm;
^{209}Bi : détermination expérimentale (³).

Cette remarque sera prise en considération dans la discussion des résultats numériques obtenus qui fera l'objet d'une publication ultérieure.

(1) Williams, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1387.
(2) *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, p. 214.
(3) *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 1503.
(4) *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1131.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude magnétooptique de la liaison azote-bore dans les composés d'addition des halogénures de bore et des amines.* Note de MM. **Fernand Gallais** et **Jean-Pierre Laurent**, présentée par M. Paul Pascal.

Les rotations magnétiques moléculaires de F_3B, de Cl_3B et de divers composés d'addition de ces halogènes avec des amines ont été mesurées. Les résultats obtenus montrent que la liaison $N \rightarrow B$ comme les autres liaisons « semi-polaires » déjà étudiées se caractérise du point de vue de l'effet Faraday par un module négatif — qui est ici particulièrement élevé.

Des travaux antérieurs ont montré que, dans toutes les molécules où peut être envisagée la présence d'un oxygène accepteur, lié par covalence de coordi-

nation, on décèle un incrément de structure négatif du point de vue de la rotation magnétique moléculaire.

Nous nous sommes proposé d'examiner le comportement magnétooptique des composés d'addition du trifluorure et du trichlorure de bore avec diverses amines (triéthylamine, tri-*n*-propylamine, tri-*n*-butylamine, pyridine) et de rechercher si la formation de la liaison entre l'atome de bore (accepteur) et l'atome d'azote (donneur) s'accompagne du même effet.

Dans ce but, nous avons tout d'abord déterminé, (avec le dispositif du laboratoire) [1] les constantes magnétooptiques du fluorure de bore examiné en solution dans divers solvants (cyclohexane, chlorure de butyle tertiaire, tétrachloroéthylène, sulfure de carbone) à la température de 20° et du chlorure de bore examiné à l'état liquide à zéro degré.

Les rotations moléculaires $[\rho]_M$ de ces composés sont données dans le tableau I pour la radiation jaune du mercure ($\lambda = 0,5780\,\mu$).

TABLEAU I.

	Titre (g/ml).	$10^2.[\rho]_M$ (mn).
F_3B en solution dans le :		
Cyclohexane	0,048	122
Chlorure de butyle tertiaire	0,160	119
Tétrachloroéthane	0,059	121
Sulfure de carbone	0,041	122
MOYENNE		121
Cl_3B	–	147,0

Nous avons ensuite préparé les trois composés du type $F_3B.NR_3$ en généralisant le procédé indiqué par Ch. A. Kraus et E. H. Brown [2] pour $F_3B.N(C_2H_5)_3$, c'est-à-dire par action de $F_3B.O(CH_3)_2$ ou de $F_3B.O(C_2H_5)_2$ sur l'amine anhydre à des températures comprises entre — 70° pour $F_3B.N(C_2H_5)_3$ et zéro degré pour $F_3B.N(C_4H_9)_3$. Le composé trifluorure de bore-pyridine a été préparé suivant la méthode de P. A. Van der Meulen et H. A. Heller [3] en faisant barboter le gaz F_3B dans une solution benzénique de pyridine, la température étant maintenue aux environs de 10°.

Les quatre composés d'addition ainsi obtenus ont été purifiés par cinq à huit cristallisations dans le benzène. Leur pureté a été contrôlée d'une part par la mesure de leurs constantes physiques, d'autre part par la détermination de leur teneur en fluorure de bore (à l'état de BF_4Na) [4].

	F(°C).	F_3B % trouvé.	F_3B % calculé.
$F_3B.N(C_2H_5)_3$	29,5 — 30	40,2	40,1
$F_3B.N(C_3H_7)_3$	227 — 228	32,3	32,1
$F_3B.N(C_4H_9)_3$	60 — 61	26,5	26,7
$F_3B.NC_5H_5$	47,5 — 48,5	46,0	46,2

Nous avons enfin préparé le dérivé chloré $Cl_3B.N(C_2H_5)_3$ en recevant les vapeurs de l'amine dans un excès du chlorure Cl_3B maintenu à — 70°. Ce corps a été purifié par cristallisation dans le benzène, il fond avec décomposition à une température voisine de 75°. Nous avons déterminé sa teneur en chlore et en bore après hydrolyse.

	Trouvé.	Calculé.
Cl %	16,4	16,2
B %	5,1	4,9

La rotation magnétique de tous ces composés a été étudiée en solution dans le benzène, l'acétone ou l'alcool méthylique, ce qui nous a permis de vérifier que les rotations moléculaires se retrouvent inchangées à moins de 1 % près quelle que soit la nature du solvant.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau II où « $[\rho]_M$ calculé » désigne la valeur obtenue en faisant la somme des rotations moléculaires du trihalogénure de bore et de l'amine ($\lambda = 0,5780\,\mu$, $t = 20°C$).

TABLEAU II.

	Masse moléculaire.	$10^2 [\rho]_M \lambda$ (mn) mesuré (*a*).	$10^2 [\rho]_M \lambda$ (mn) calculé (*b*).	(*a*)-(*b*).
$N(C_2H_5)_3$	101,19	$209,_0$ (5)	–	–
$F_3B.N(C_2H_5)_3$	169,01	$156,_4$	330	—174
$N(C_3H_7)_3$	143,27	$284,_5$ (5)	–	–
$F_3B.N(C_3H_7)_3$	211,09	$230,_6$	405	—174
$N(C_4H_9)_3$	185,34	$358,_9$ (5)	–	–
$F_3B.N(C_4H_9)_3$	253,16	$305,_4$	480	—175
$N(C_5H_5)$	79,10	$216,_6$ (6)	–	–
$F_3B.N(C_5H_5)$	146,92	$202,_7$	338	—135
$N(C_2H_5)_3$	101,19	$209,_0$ (5)	–	–
$Cl_3B.N(C_2H_5)_3$	218,38	$308,_0$	356	— 48,0

On voit que l'édification de la liaison N → B se traduit dans le cas de tous les composés étudiés par un module négatif. Cet effet de structure, qui est toujours très important, est particulièrement notable et constant lorsque le bore appartient à la molécule F_3B, la rotation moléculaire des composés d'addition se montrant alors inférieure non seulement à la somme de celles des molécules constitutives, mais même à celle de la seule molécule organique.

Ces résultats paraissent d'autant plus significatifs que le caractère « semi-polaire » de la liaison N → B peut difficilement être mis en doute.

(1) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1292.

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 1929, p. 2690.

(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 1932, p. 4404.

(4) S. L. Walters et R. R. Miller, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, 1946, p. 658.
(5) F. Gallais et D. Voigt, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 942.
(6) W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.*, 69, 1896, p. 1025.

(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude expérimentale de l'influence des gaz dissous et de la température de l'eau sur la vitesse de refroidissement lors de la trempe aqueuse des métaux.* Note (*) de MM. **Roland Bigot** et **René Faivre**, présentée par M. Albert Portevin.

L'influence des gaz dissous (CO_2, N_2, O_2 et air) et celle de la température de l'eau utilisée dans la trempe ont été étudiées de façon quantitative. Les auteurs examinent en outre pourquoi la trempe dans l'eau chaude est beaucoup moins efficace que la trempe dans l'eau froide.

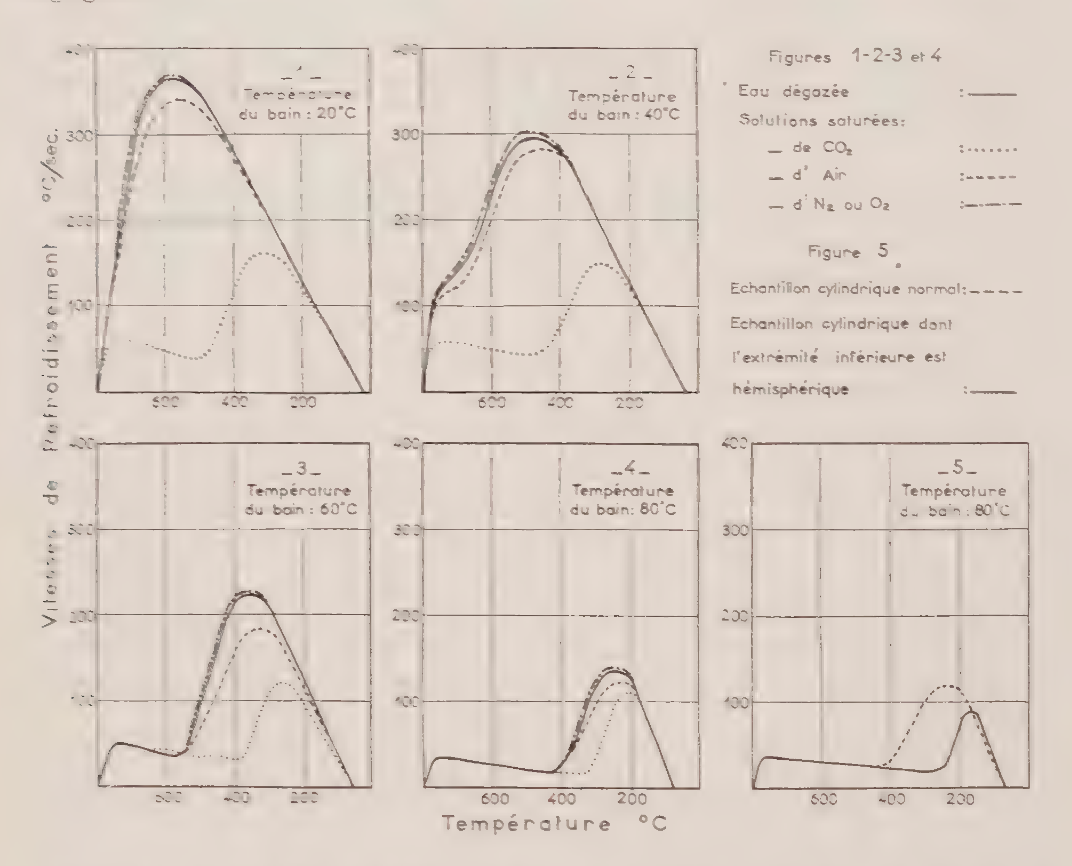
Dans cette étude, nous avons utilisé le dispositif d'enregistrement sans inertie décrit dans une précédente Note (1), pour mesurer à chaque température θ la vitesse de refroidissement $V_R = d\theta/dt$ (t, temps), d'un petit cylindre de nickel de 8 mm de diamètre et de 10 mm de hauteur, lorsqu'on le trempe à partir de 800° C dans de l'eau distillée et dégazée ou dans diverses solutions aqueuses saturées soit en gaz carbonique, soit en oxygène soit en azote, soit en air. Nous avons effectué ces trempes pour différentes températures du bain de trempe, soit 20, 40, 60, 80° C. Les solutions gazeuses étaient saturées à la température d'expérience dans le bac de trempe lui-même qui possédait un faux fond en verre fritté utilisé comme diffuseur.

Les résultats de cette étude apparaissent sur les figures 1 à 4 ci-contre. A la température ordinaire, le gaz carbonique qui est de beaucoup le gaz le plus soluble, freine considérablement le refroidissement en se dégageant dès le début de la trempe (2) et donne la courbe à palier suivi d'un maximum que nous avons précédemment obtenue avec les liquides organiques décomposables (1). L'oxygène, l'azote et l'air ont une action à peine perceptible. La courbe relative à l'eau pure dégazée se déforme au fur et à mesure qu'on élève la température du bain de trempe. Dès 60° C, elle présente elle-même un palier précédant le maximum.

Une étude détaillée des phénomènes de caléfaction permet d'interpréter tous ces faits. En particulier, la présence d'un palier sur les courbes vitesse de refroidissement-température correspond toujours à la formation d'une couche de caléfaction dont l'épaisseur dépasse le millimètre. Cette couche épaisse témoigne d'un blocage du mécanisme de transport de la chaleur. La cause de ce blocage est différente dans le cas de la solution de gaz

carbonique saturée à froid (*fig.* 1) et du bain d'eau dégazée maintenue à 80° C (*fig.* 4).

Dans le premier cas, la couche de caléfaction contient beaucoup de gaz carbonique et très peu de vapeur d'eau. Le transport de la chaleur à la surface de séparation liquide-vapeur par échange réversible de molécules d'eau entre les deux phases (évaporation et recondensation), devient négligeable.



Dans le second cas, la différence entre la température de la surface de séparation liquide-vapeur, soit environ 100° C et la température moyenne du bain, soit 80° C, est faible : la chaleur s'évacue très mal dans le bain de trempe.

La croissance rapide de la vitesse de refroidissement au-delà du palier s'interprète tout aussi facilement. Lorsque la température de l'échantillon décroît, au cours du refroidissement, le volume de la couche gazeuse diminue progressivement : cette couche craque brutalement dans la région où elle est la plus mince (dans le cas d'un cylindre, ce phénomène se produit le long de la circonférence limitant la base inférieure) : mise brusquement hors d'équilibre, elle s'échappe vers le haut de l'échantillon en engendrant une

grosse bulle. Le liquide de trempe vient alors en contact direct avec l'échantillon et se vaporise : il se produit un refroidissement intense qui se traduit sur les courbes des figures 1 (CO_2), 2 (CO_2), 3 et 4 par la brusque remontée qui suit le palier.

Naturellement la forme de l'échantillon est un facteur important de ces phénomènes : la figure 5 montre que lorsqu'on utilise un échantillon de même masse que notre échantillon habituel mais affectant la forme d'un cylindre dont l'extrémité inférieure est hémisphérique au lieu d'être plane, le palier de la courbe vitesse de refroidissement-température est prolongé vers les basses températures sur un intervalle d'environ 200° C et son maximum déplacé également vers les basses températures. La suppression des arêtes vives a pour effet de retarder la destruction de la couche de caléfaction.

(*) Séance du 11 mars 1957.

(1) R. Bigot et R. Faivre, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 774; *Revue de Métallurgie*, **53**, n° **2**, 1956, p. 131-138.

(2) A. Portevin, *Introduction à l'étude des traitements thermiques des produits métallurgiques*, éditions de la Revue *Aciers spéciaux*, *Métaux et Alliages*, 1934.

DIFFUSION. — *Sur la signification et la validité de certaines méthodes de détermination des coefficients de diffusion dans les gels et les milieux hétérogènes.* Note de M. **Gérard Crouzat-Reynes**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Dans certaines méthodes de détermination des coefficients de diffusion d'une particule dans un gel, après avoir mis en présence une solution et un gel suivant certaines modalités variables selon le type d'expérience, on détermine, au bout d'un certain temps, la quantité de substance qui a traversé la surface de séparation, ou encore la distribution de concentration de la substance dans le gel.

Dans le cas notamment où une colonne infinie de solution de concentration C_0, maintenue constante, est mise en contact au temps $t = 0$ avec une colonne infinie de gel, en appliquant, pour calculer le coefficient de diffusion, l'équation traduisant le problème envisagé, on suppose que la condition $C_{gel} = C_0$ pour $x = 0$, quel que soit t, est satisfaite, ou, ce qui revient au même, que pour un temps infini $C_{x\,gel} = C_0$.

Or, dans des systèmes tels que solution d'électrolyte-gel polyélectrolyte, cette condition n'est pas satisfaite et un déséquilibre des concentrations finales a été, au contraire, fréquemment observé.

Dans le cas de la diffusion de l'ion phosphorique dans un gel de gélatine, par exemple, nous avons essayé d'analyser les facteurs physico-chimiques responsables de ce déséquilibre et ses conséquences sur la mesure du coef-

ficient de diffusion [1]. En particulier, lorsqu'on étudie la distribution de concentration de la substance ayant pénétré dans le gel, au bout d'un temps déterminé, les valeurs calculées en différents points du gel, en appliquant l'équation soi-disant représentative du phénomène, ne sont pas constantes et varient au contraire régulièrement. On doit donc, dans l'examen des très nombreux résultats antérieurs obtenus sur des systèmes analogues, tenir compte de ces observations; ce qui ne paraît pas avoir été fait, bien qu'il soit évidemment erroné d'appliquer à ces cas, où l'on n'a pas affaire à un phénomène de diffusion pure, les équations classiques de la diffusion.

Mais il nous paraît non moins important de remarquer que, même en l'absence de tous les facteurs physico-chimiques tenant essentiellement à la nature ionique des systèmes précédemment évoqués et susceptibles de modifier l'état d'équilibre, toute méthode basée sur la mise en contact d'une solution et du milieu dans lequel on veut déterminer le coefficient de diffusion, n'ayant une signification que si à l'équilibre la concentration de la particule diffusante est la même dans les deux phases en présence, le milieu où s'effectue la diffusion doit avoir le même degré d'hétérogénéité que celui à partir duquel elle s'effectue.

Or, certains auteurs [2] ne considèrent-ils pas que dans un gel, la matière colloïdale, totalement imperméable à la particule diffusante, agit en diminuant le volume disponible pour la diffusion. La réalité est probablement bien différente et le facteur essentiel est certainement le degré de perturbation qu'apporte la matière solide dans la marche de la diffusion [3]. Mais l'évocation de cette structure hypothétique servira de base pour notre discussion et permettra de montrer que les différentes méthodes de mesure des coefficients de diffusion ne doivent être appliquées qu'avec prudence à de tels milieux, car elles peuvent conduire à des résultats différents. Par exemple, dans la méthode classique exposée au début de cette Note, si l'effet d'encombrement de la partie solide du gel entraîne une diminution de la quantité de matière ayant pénétré dans le milieu, il n'en résulte nullement, d'une abscisse à l'autre, une diminution du coefficient de diffusion dans le même rapport. Les valeurs obtenues, en rapportant la quantité ayant diffusé dans un volume total de gel à la quantité qu'on offre au gel, mais qui ne peut y pénétrer en totalité, vont en croissant avec l'abscisse et tendent vers une limite qui est le coefficient de diffusion dans le liquide interstitiel. L'importance de la variation observée, dépendant directement du volume non disponible pour la diffusion, pourrait même permettre une évaluation de ce dernier. Nous obtiendrions, par contre, des valeurs du coefficient de diffusion constantes d'une abscisse à l'autre, si nous pouvions rapporter la quantité qui a pénétré dans le gel pour un certain temps à la quantité qui peut y pénétrer réellement pour un temps infini. Ces valeurs représenteraient le coefficient de

diffusion dans le liquide intersticiel, coefficient qui ne traduit pas la diminution de volume par la partie solide du gel, mais qui reflète, si elle existe, l'action perturbatrice de celle-ci dans la marche de la diffusion. Les expériences que nous avons effectuées avec un milieu hétérogène doué de telles propriétés nous paraissent devoir confirmer ces conclusions.

On peut aussi suivre, comme nous l'avons fait, la diffusion d'une particule d'un gel dans un autre ou la sortie d'une particule d'un gel dans une solution : on satisfait alors aux conditions limites exposées précédemment et l'on mesure également le coefficient de diffusion dans le liquide intersticiel.

Dans le cas enfin des méthodes en régime permanent, le coefficient de diffusion, déduit de la mesure du flux de substance sous un gradient connu et constant à travers une couche de gel d'épaisseur déterminée, tenant donc compte du volume non disponible pour la diffusion, sera inférieur à celui donné par les méthodes précédentes.

(1) R. Marignan et G. Crouzat-Reynes, *Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, 16, n° 4, 1956 (sous presse).

(2) Dumanski, *Koll. Z.*, 3, 1908, p. 210.

(3) J. Duclaux, *Diffusion dans les gels et les solides* (*Act. Scient. Ind.*, chap. II, p. 3).

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence pour un alliage nickel-titane, d'un stade de préprécipitation suivi d'un stade à phase transitoire, au cours de vieillissements isothermes.* Note (*) de Mme **Charlotte Bückle** et M. **Jack Manenc**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Cet alliage à 9,26 % de titane présente trois stades : apparition de la préprécipitation avec diffusion des rayons X; stade transitoire avec phase instable de structure voisine de celle de la matrice et en épitaxie avec elle; précipitation de la phase d'équilibre.

Cet alliage fait partie de la série des alliages binaires étudiés pour expliquer les phénomènes de diffusion des rayons X, rencontrés au cours de recherches sur le vieillissement des alliages nickel-chrome 80-20 tenaces à chaud (1). Le diagramme d'équilibre nickel-titane a été précisé par A. Taylor et R. W. Floyd (2), qui ont trouvé, en confirmation de travaux antérieurs, dans la partie riche en nickel : la solution solide terminale de structure cubique à faces centrées, une phase η de composition Ni_3Ti susceptible de précipiter, après trempe et revenu, dans un certain domaine de composition; la structure de cette phase est hexagonale; paramètres de la maille : $a = 5{,}10$ KX; $C = 8{,}30$ KX.

Les précipités apparaissent, sur les micrographies, en plaquettes de très faible épaisseur, suivant les traces des plans $\{111\}$ de la matrice. Nous avons retrouvé ce résultat par refroidissement lent à raison de 25 degrés/heures.

Sur les diagrammes Debye-Scherrer cependant, nous avons remarqué, auprès des raies de la matrice des raies floues qui n'appartenaient pas à la phase d'équilibre Ni_3Ti. Nous avons alors entrepris l'étude détaillée de la structure pour des revenus isothermes après trempe. La composition de l'alliage était de 9,26 % de titane avec, comme principales impuretés : C 0,005, Si 0,04, Mn 0,01, Fe 0,21 % et quelques traces d'aluminium.

Après traitement d'homogénéisation, nous avons préparé des échantillons à grains fins et à gros cristaux, par écrouissage et recuit. Le dernier traitement à 1080° C était suivi d'une trempe à l'eau. Les revenus isothermes ont eu lieu à 500, 600, 700, 800 et 850° C. A partir de 600°, nous avons observé un commencement de précipitation. Celle-ci se présentait, sur les diagrammes Debye-Scherrer et sur les diagrammes de cristaux oscillants, sous forme de diffusion anormale : raies et nœuds satellites. La disposition des nœuds satellites, dans le réseau réciproque de la matrice, était la même que pour les alliages Ni Al et Ni Al Ti [3] pour lesquels, la phase durcissante était Ni_3Al de structure cubique à faces centrées.

Chaque nœud était bordé de satellites sur les rangées $\langle 100 \rangle$ et d'écartement constant. Cet écartement constant se vérifiait sur les diagrammes Debye-Scherrer par la loi de variation de l'angle des raies satellites, à partir de la raie principale, en fonction de l'ordre. Les nœuds (h, o, o), ne possédaient qu'une seule paire de satellites, les nœuds (h, k, o), deux paires et les nœuds (h, k, l), trois paires. Ces observations ont été permises grâce à l'emploi de la méthode à double focalisation par réflexion, déjà employée pour les autres alliages [4]. Nous avons obtenu ainsi la projection sur un plan de l'intensité diffusée au voisinage de chaque nœud.

La diffusion anormale peut être, ici encore, interprétée comme produite par le rassemblement des atomes dissous (titane) au sein de la matrice. Ces noyaux doivent avoir la forme de plaquettes, de réseau très voisin de celui de la matrice, et être bordés de feuillets appauvris en titane, plus riches en nickel. La variation de densité électronique y est très faible par suite de la petite différence, de facteur de structure atomique, entre les deux sortes d'atomes et de la composition des noyaux, sans doute très voisine de Ni_3Ti. C'est donc la variation de paramètre, née de la différence de rayons atomiques qui est à l'origine du phénomène.

Avec cette interprétation, on peut tirer de l'écartement des raies satellites un ordre de grandeur des complexes [5] (on appelle complexe l'ensemble d'un précipité entouré de la zone appauvrie).

t............	1 h à 650°	1 h à 700°	2 h à 700°	4 h à 700°	16 h à 700°
l (Å).........	115	165	195	280	490

Après un traitement prolongé 12 jours à 600°, 16 h à 800° environ, la cohérence cesse, mais non uniformément dans chaque grain; on observe

alors que les taches de Bragg de la matrice sont non seulement encore bordées de satellites nets et rapprochés, mais aussi de diffusion due aux plaquettes de la phase transitoire instable, et à la matrice appauvrie.

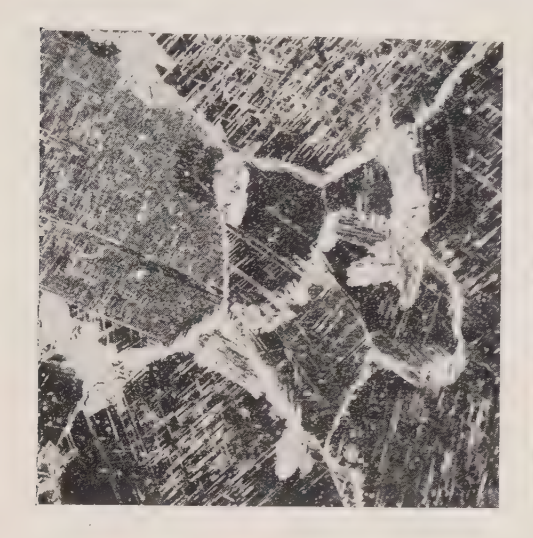


Fig. 1.



Fig. 2.

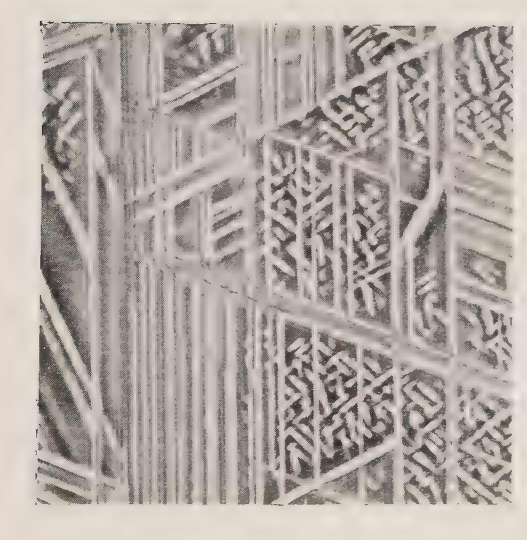


Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 1. — 70 h. 800°. × 80. Fond noir.
Fig. 2. — 70 h. 800°. × 2 000. Contraste de phase.
Fig. 3. — 288 h. 800°. × 2 000. Contraste de phase.
Fig. 4. — 115 h. 800°. × 3 000.

Lorsque le vieillissement est suffisant, 70 h à 800° et plus, on distingue sur les diagrammes les taches dues à trois phases : la matrice appauvrie, la phase instable que nous appellerons γ', la phase η stable Ni_3Ti; la

phase γ' a une structure très voisine de celle d'un cube à faces centrées, elle est sans doute légèrement quadratique; la phase Ni_3Ti donne au début de son apparition des taches de Bragg larges.

Pour une durée de revenu supérieure à 100 h à 800° C il apparaît en plus des taches de Bragg des anneaux Debye-Scherrer correspondant d'une part à la matrice appauvrie et d'autre part à la phase Ni_3Ti. C'est la précipitation discontinue qui s'accompagne de recristallisation.

Les résultats micrographiques sont en plein accord avec ceux obtenus par les rayons X. Les précipités ont été mis en relief par attaque anodique soit par le bain (*a*) : acide borique 6 g, acide citrique (5 g, pour 100 cm³ d'eau) 0,3 A, 5 V, 10 à 40 s (*fig.* 3), soit par le bain (*b*) : 2 % F_2H_2, 0,26 A, 7 V. Les précipités de la phase γ' ont la forme de plaquettes dont les traces sont celles des plans {100} des cristaux. Ils coexistent avec des précipités η de faible épaisseur qui marquent les traces des plans {111}, et se développent à partir des joints de grains.

La recristallisation apparaît aussi au voisinage des joints. On voit sur la dernière micrographie l'appauvrissement de la matrice en précipités γ', auprès d'un gros précipité hexagonal (zones blanches).

Nous avons ici un cas nouveau de durcissement structural avec trois stades : précipitation, apparition d'une phase instable γ' puis de la phase d'équilibre η. On peut comparer ce comportement à celui des alliages à base d'aluminium, qui montrent ces trois stades au moins, mais pour des températures beaucoup plus basses.

(*) Séance du 11 mars 1957.

(1) J. Manenc, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1817.
(2) *J. Inst. Metals*, 81, 1952-1953, p. 25.
(3) J. Manenc, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2344.
(4) J. Manenc, *Acta Crystallographica*, 1957 (sous presse).
(5) A. Guinier, *Acta Metallurgica*, 3, 1955, p. 300.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Démonstration théorique de l'inexistence de réactions de substitution nucléophile monomoléculaire*. Note de M. Charles Prévost, présentée par M. Paul Pascal.

Il est actuellement universellement admis que les réactions de substitution nucléophile se rangent en deux groupes : les substitutions nucléophiles par mécanisme d'attaque nucléophile biparticulaire, les substitutions nucléophiles dites « monomoléculaires » qui, en fait, sont caractérisées par l'intervention d'un ion carbénium C^+.

L'École anglo-saxonne représente ces mécanismes par les notations respectives SN_2 et SN_1. Dans une précédente Note [1], j'avais proposé d'autres nota-

tions; elles sont, elles aussi, ambiguës, et il est impossible de lever cette ambiguïté sans les compliquer quelque peu. C'est pourquoi je désignerai le premier groupe par la notation $SN(PN_2)$, et le second par la notation $SN(C^+?)$. Ces écritures résument tous les termes des définitions; dans la seconde, le point d'interrogation représente notre ignorance provisoire du mécanisme réel.

En fait, la cinétique justifie le processus $SN(PN_2)$, le second ordre étant la règle; par contre l'hypothèse de la nature monomoléculaire de $SN(C^+?)$ n'a jamais pu être appuyée d'arguments cinétiques (pas de premier ordre en proportions stœchiométriques, et, au contraire des exemples de second ordre indiscutable).

Considérons un couple de métamères :

(I) $$R-CH=CH-CH_2X,$$

(II) $$R-CHX-CH=CH_2$$

et choisissons X de telle nature que (I) et (II) puissent devenir facilement, mais lentement, desmotropes. L'équilibre atteint, l'allélotrope est caractérisé par le rapport $[I]/[II]=P/Q$, dit « rapport d'équilibre », qui ne dépend que de la température et du solvant que nous supposerons invariables par la suite.

J'ai démontré ([2]) que l'attaque de RX par AgX' est une réaction de substitution nucléophile par ion carbénium, et que son processus est l'attaque électrophile de RX par Ag^+, soit $SN(C^+PE_2)$.

Chaque acte élémentaire de Ag^+ sur (I) ou (II) donne donc indifféremment le même ion carbénium mésomère :

$$R-\overset{\delta_+}{C}H\text{---}CH\text{---}\overset{\delta_+}{C}H_2.$$

Il en sera encore ainsi si nous soumettons l'allélotrope (I) $\rightleftharpoons$ (II) à l'action de AgX pris en quantité catalytique. Mais, à cette phase lente succédera une phase rapide, la régénération de (I) ou de (II) par refixation de l'ion X^- sur l'un des pôles δ_+ de l'ion mésomère. Cette fusion reformera (I) et (II) dans un rapport p/q, dit « rapport de métamérie ». Bien entendu la présence de AgX ne saurait déplacer l'équilibre.

Désignons par k_1 et k_2 les constantes de vitesse d'attaque de (I) et de (II) par Ag^+. Dans un temps Δt, il disparaît $k_1\Delta t[I][Ag^+]$ mole de (I) et $k_2\Delta t[II][Ag^+]$ mole de [II], tandis qu'il apparaît $\Delta T[Ag^+](k_1[I]+k_2[II])$ mole d'ion mésomère, lesquelles régénèrent (I) et (II) dans le rapport p/q. Écrivons qu'il y a équilibre, c'est-à-dire que les accroissements de (I) et de (II) sont nuls :

$$k_1\Delta t[I][Ag^+]=\frac{\Delta t[Ag^+](k_1[I]+k_2[II])p}{p+q},$$

$$k_2\Delta t[II][Ag^+]=\frac{\Delta t[Ag^+](k_1[I]+k_2[II])q}{p+q}.$$

En divisant membre à membre, on obtient :

$$\frac{k_1}{k_2}\frac{[\mathrm{I}]}{[\mathrm{II}]}=\frac{p}{q}$$

ou

(A)
$$\boxed{\frac{k_1}{k_2}\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{Q}}=\frac{p}{q}.}$$

Substituons, toujours en quantité catalytique, un autre sel MeX à AgX, Me^+ étant un ion non dépourvu de pouvoir électrophile. En général, l'attaque électrophile par Me^+ sera fortement concurrencée par une attaque nucléophile $SN(PN_2)$ de l'ion X^-, concurrence qui était négligeable pour $Me^+ = Ag^+$. Cette réaction concurrente $SN(PN_2)$ n'amène aucune isomérisation et il n'y a pas lieu d'en tenir compte puisqu'elle ne modifie pas le milieu. En ce qui concerne la réaction $SN(C^+PE_2)$, comme P/Q ne saurait être modifié et que p/q ne dépend que de la nature de X^- et non de celle de Me^+, la relation (A) nous enseigne que le rapport k_1/k_2 est indépendant de la nature de Me^+.

En d'autres termes, dans toutes les réactions purement $SN(C^+PE_2)$, le rapport k_1/k_2 est une constante ne dépendant que de la nature de R, du milieu et de la température. Une telle conclusion pouvait être tirée de la seule considération des modèles moléculaires.

Mais même le raisonnement est valable pour toutes les réactions $SN(C^+?)$, en particulier pour toutes les isomérisations catalytiques (I) $\rightleftharpoons$ (II) si nous désignons encore par k_1 et k_2 les vitesses de destruction des métamères (I) et (II) par une réaction quelconque. Or il est absolument impossible d'admettre qu'un changement de mécanisme permettrait encore le maintien du rapport k_1/k_2 ; s'il en était ainsi fortuitement pour un certain radical R, la substitution de R′ à R ferait disparaître cette coïncidence.

Il s'ensuit que toute réaction de type $SN(C^+?)$ a pour processus $SN(C^+PE_2)$, ce qui, pour les cinéticiens est extrêmement satisfaisant, car cette conclusion vient uniformiser les processus élémentaires des deux types de substitution nucléophile, qui deviennent l'un et l'autre biparticulaires et ne se distinguent plus que par la nature nucléophile ou électrophile de l'attaque.

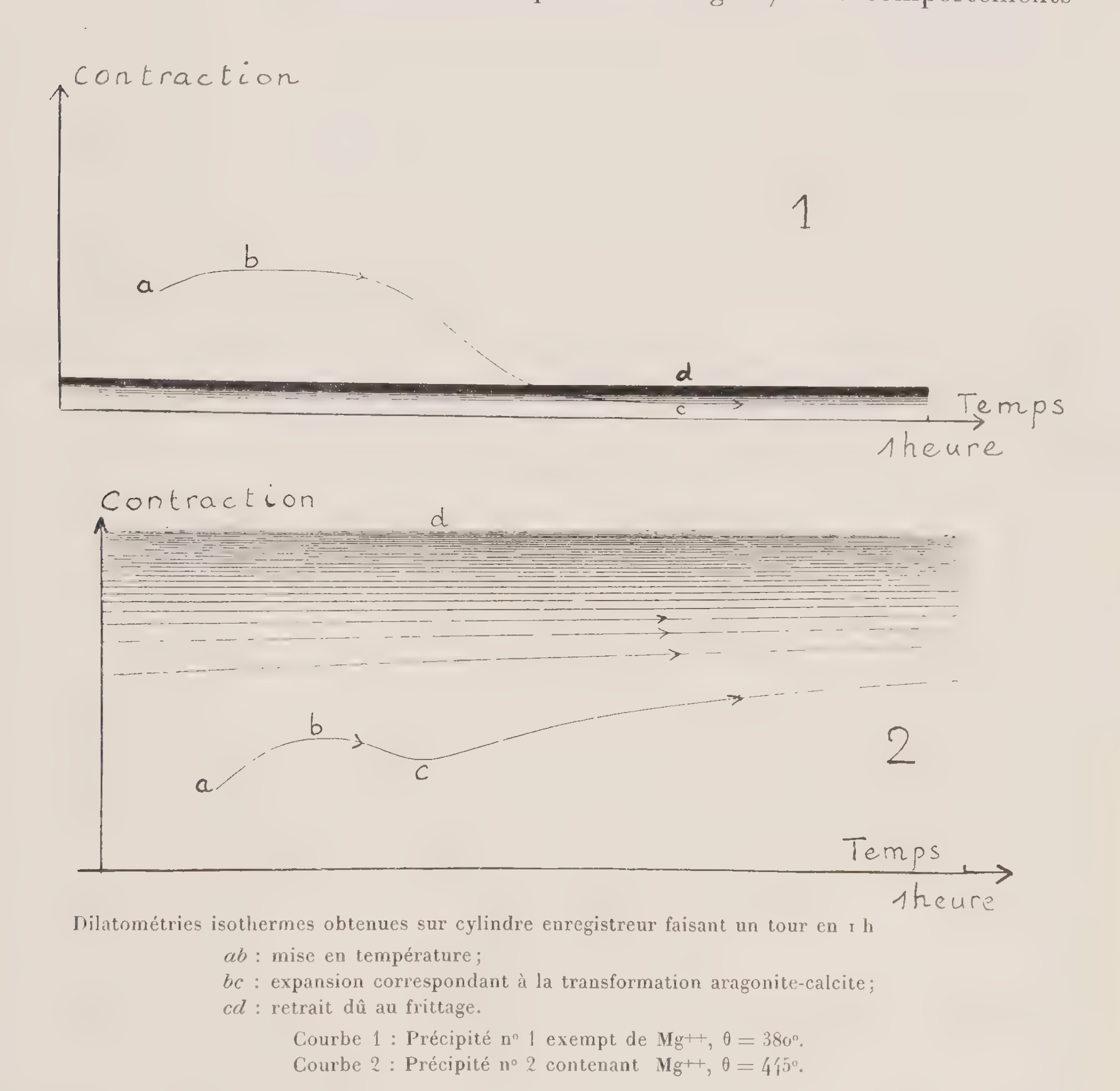
(1) C. Prévost, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 245.
(2) C. Prévost, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 288.

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de la présence du magnésium sur la transformation aragonite-calcite et sur le frittage de la calcite.* Note (*) de Mme **Hélène Mondange**, présentée par M. Georges Chaudron.

On sait que l'aragonite, orthorhombique, se transforme irréversiblement en calcite, rhomboédrique, entre 400 et 450° suivant les conditions de

préparation. La transformation s'accompagne d'une expansion notable et elle peut être suivie avec précision par dilatométrie [1], [1 bis]. Nous avons utilisé le dilatomètre Chevenard en condition isotherme.

Nous avons étudié des aragonites obtenues à 100° par double décomposition entre une solution normale de carbonate de sodium et une solution normale de nitrate de calcium et dans ces préparations nous avons utilisé du nitrate de calcium de deux provenances différentes; selon celles-ci, d'assez grandes différences se sont révélées entre les propriétés des aragonites (*voir* les courbes dilatométriques de la figure). Ces comportements



Dilatométries isothermes obtenues sur cylindre enregistreur faisant un tour en 1 h

ab : mise en température;
bc : expansion correspondant à la transformation aragonite-calcite;
cd : retrait dû au frittage.

Courbe 1 : Précipité n° 1 exempt de Mg^{++}, $\theta = 380°$.
Courbe 2 : Précipité n° 2 contenant Mg^{++}, $\theta = 445°$.

ont été attribués à l'influence d'une impureté dans l'un des deux nitrates de calcium. En effet, nous avons constaté la présence de traces de magnésium dans l'un des précipités (n° 2), ainsi que dans le nitrate de calcium

qui avait servi à le préparer, tandis que le magnésium n'a pu être décelé ni dans le précipité n° 1, ni dans le nitrate de calcium correspondant.

Nous avons alors effectué des essais synthétiques à partir d'un nitrate de calcium exempt de magnésium auquel nous avons ajouté 1 % de nitrate de magnésium. Dans ce cas, nous avons retrouvé sur cette aragonite les mêmes propriétés anormales que précédemment. La présence de magnésium modifie les propriétés suivantes :

a. l'aspect physique des précipités et leur comportement à la compression ;

b. l'aspect du diagramme de Debye-Scherrer qui indique une cristallinité très différente ;

c. la température de transformation qui est modifiée : le magnésium a un effet stabilisant certain ;

d. le retrait qui suit la transformation et qui est attribué à un phénomène de frittage est augmenté dans une proportion considérable par l'addition de magnésium.

Les résultats de nos expériences sont résumés dans le tableau I. Il est important de remarquer les effets de l'addition de magnésium sur le frittage. Nos mesures sont résumées dans le tableau II. Le frittage étant plus important quand la vitesse de transformation est grande, nous avons comparé les retraits pour une vitesse de transformation donnée.

Tableau I.

	Échantillon n° 1 : aragonite pure.	Échantillon n° 2 : aragonite contenant des ions Mg^{++}
Compression	Comprimé friable	Comprimé très dur
Diagramme Debye-Scherrer	Raies nettes	Raies floues
Température de début de transformation	400°C	450°C
Frittage	Très faible, avec une énergie d'activation non mesurable	Important, avec une énergie d'activation de 70000 cal/mole

Tableau II.

Comparaison des retraits enregistrés pour une durée totale de la transformation de 8 mn.

	Nature du précipité			
	Aragonite n° 1 sans Mg^{++}.	Aragonite n° 2 avec Mg^{++}.	Aragonite à partir de Cl_2Ca et CO_3HK.	Vatérite.
Température (°C)	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Retrait en mm après 1 h de frittage	1,5	35	3	9

En conclusion, le magnésium a un effet stabilisant certain sur la transformation de l'aragonite en calcite et une [illegible] influence sur le frittage de la calcite. Nous poursuivons l'étude de l'action des ions alcalins et alcalino-terreux sur ces phénomènes dans l'état solide.

(*) Séance du 11 mars 1957.

(1) G. Chaudron, Mme H. Mondange et M. Pruna, *Compte rendu du symposium international sur la réactivité des solides*, Gothenburg, 1952.

(1 bis) M. Pruna, *Thèse*, Paris, 1951.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les dérivés de condensation des homophtalimides et des aldéhydes aromatiques et hétérocycliques.* Note de M. **René Dabard**, présentée par M. Marcel Delépine.

Synthèse et étude polarographique des produits de condensation des homophtalimides et des aldéhydes aromatiques et hétérocycliques. Principe d'un dosage polarographique pour la cinétique de la condensation.

Poursuivant nos recherches sur la polarographie des composés β-dicarbonylés cycliques (1), nous avons synthétisé un certain nombre de benzylidène, thénylidène et furfurylidène homophtalimides substitués ou non à l'azote des types (I) et (II).

Ces recherches ont été entreprises dans le but d'étudier systématiquement l'influence des paramètres chimiques R, R′ et R″ sur la vitesse de formation de ces composés.

Condensation des homophtalimides et des aldéhydes aromatiques. — La condensation est faite en présence de pipéridine et dans l'alcool bouillant. Le tableau ci-dessous donne les points de fusion des composés de condensation du type (I) qui, à notre connaissance, étaient encore inconnus :

R. R′.....	NO_2.	NH_2.	Cl.	CN.
H (° C)	–	195	210	252
CH_3 (° C)	191	215	120	–
C_2H_5 (° C)	–	–	128-129	184
C_6H_5 (° C)	262	–	198	201

Tous ces composés sont colorés en jaune, sauf l'[amino-4 benzylidène]-1 homophtalimide et l'[amino-4 benzylidène]-1 N-méthyl homophtalimide, qui sont rouges. Les points de fusion indiqués sont des points de fusion instantanés pris au bloc Köfler. Si l'on soumet certains de ces composés, en particulier les dérivés aminés, à un chauffage progressif (tube de Thiele), la fusion peut se produire à des températures nettement inférieures.

Condensation des homophtalimides et des aldéhydes hétérocycliques. — Les aldéhydes α-thiophéniques substituées, préparées récemment (2) nous ont donné selon le même mode opératoire les thénylidènes homophtalimides (II), dont nous donnons ci-après les caractéristiques :

R. R″.....	H.	NO_2.	Cl.
H	204-205°	341°	226°
CH_3	148-149°	238-239°	»
C_2H_5	144-145°	»	»
C_6H_5	245°	290°	259°

Nous avons également préparé par le même procédé le benzylidène N-méthyl homophtalimide ($C_{17}H_{13}O_2N$), F 96°; le furfurylidène-2 N-méthyl homophtalimide ($C_{15}H_{11}O_3N$), F 125°; le furfurylidène-2 N-phényl homophtalimide ($C_{21}H_{15}O_3N$), F 260° (jaune verdâtre) et les cinnamilydènes N-alcoyl homophtalimides dont les formules et les points de fusion respectifs sont :

R = CH_3, ($C_{19}H_{15}O_2N$), F 156°; R = C_2H_5, ($C_{20}H_{17}O_2N$), F 154°;
R = C_6H_5, ($C_{24}H_{17}O_2N$), F 226°.

Dans le but d'obtenir un nouveau paramètre de structure, nous avons, en outre, tenté de synthétiser des homophtalimides substitués dans le cycle aromatique. La voie d'accès la plus directe consistait à préparer le nitro-5 homophtalimide. Mais la nitration de l'homophtalimide s'accompagne de l'oxydation du méthylène hétérocyclique et on obtient des dérivés de la phtalonimide (III) (X = H). Le nitro-5 (?) phtalonimide (III, X = NO_2) obtenu dans ces conditions est difficile à purifier, mais par réduction il donne facilement un amino phtalonimide ($C_9H_6O_3N_2$), rouge, F_{sub} 355°, qui, traité par l'anhydride acétique conduit à l'acétamino phtalonimide ($C_{11}H_8O_4N_2$), jaune orangé, F 360°.

(I) (II) (III)

Les produits de condensation obtenus (I) donnent une vague polarographique bien définie dont on trouvera ci-après quelques caractéristiques (R = H; $E_{1/2}$ en volts E. C. S. en valeur absolue)

φR′	C_6H_5.	C_4H_3S.	C_4H_3O.
$E_{1/2}$(pH 2)	0,81	0,77	0,78

L'alcoylation à l'azote augmente légèrement le potentiel de demi-vague.

La vague du benzylidène est donc nettement séparée de celle de l'aldéhyde qui lui donne naissance et l'on peut utiliser cette propriété pour suivre la cinétique de la condensation. Au cours de la condensation la vague de l'aldéhyde disparaît et celle du benzylidène apparaît progressivement : on dispose donc de deux méthodes analytiques concourantes pour suivre la réaction. Les premiers résultats obtenus montrent que, dans les conditions utilisées, la réaction est

réversible et que l'introduction d'un atome de chlore en para sur l'aldéhyde augmente la vitesse de condensation. Les résultats cinétiques seront publiés ultérieurement.

(1) J. Tirouflet et R. Dabard, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2839.
(2) J. Tirouflet et P. Fournari, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 61.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude du comportement de l'ω-diéthylamino-isobutyrophénone vis-à-vis des réactifs de Grignard et de l'hydrure de lithium et d'aluminium.* Note de Mme **Henriette Rivière-Larramona**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action de RMgX ou $LiAlH_4$ sur l'ω-diéthylamino-isobutyrophénone donne la réaction d'addition sur le carbonyle. Avec le chlorure de tertio-butyl magnésium cette action conduit à la réduction du carbonyle d'une part et à la substitution de la fonction amine par le radical tertio-butyle d'autre part. L'absence de désaminométhylation peut être attribuée à la salification de la fonction amine par le milieu réactionnel.

Nous avons mis en évidence antérieurement (1), que sous l'action des réactifs basiques (amines), certaines β-aminocétones conduisent à une réaction de coupure analogue à la réaction inverse de l'aminoalcoylation (désaminométhylation). Cette réaction se produit également par action des réactifs acides, cependant elle est plus lente (2).

Bien qu'habituellement les β-aminocétones conduisent à l'alcool tertiaire par action des réactifs de Grignard (3) et à l'alcool secondaire par action de l'hydrure de lithium et d'aluminium (4), il nous a paru intéressant d'étudier le comportement de l'ω-diéthylamino-isobutyrophénone (I) vis-à-vis de ces réactifs. En effet, cette β-aminocétone conduit à la réaction de désaminométhylation par action des réactifs basiques et plus lentement par action des réactifs acides.

Étant donné les propriétés particulières de la β-aminocétone (I) il était intéressant de voir si les réactifs de Grignard et l'hydrure double, réactifs amphotères seraient susceptibles de provoquer également cette réaction de coupure.

Nous avons constaté que le bromure de phényl magnésium, le chlorure de cyclohexyl magnésium conduisent à la formation de l'alcool tertiaire, et que l'hydrure double conduit à l'alcool secondaire. Ces réactions d'addition sur le carbonyle sont toujours accompagnées d'une réaction d'élimination d'amine (20 à 25 %) résultant de l'attaque de l'hydrogène en α par le réactif.

Étant donné que ces trois réactifs, de structure et de basicité (5) très différentes réagissent préférentiellement sur le carbone du carbonyle et ne conduisent pas à la désaminométhylation, nous nous sommes demandé si cette

réaction ne pourrait pas être provoquée par un réactif de Grignard encombré, tel que le chlorure de tertio-butyl magnésium. En effet il est connu que l'addition sur le carbonyle est sensible à l'encombrement stérique du réactif ([6]). On pouvait donc espérer que la réaction d'addition sur le carbonyle étant ralentie, la réaction de coupure se manifesterait. Nous avons observé que l'action de ce réactif sur le composé (I) ne conduit pas à la désaminométhylation mais donne l'alcool secondaire (50 %) (II) provenant de la réduction du carbonyle par le réactif et d'autre part l'ω-tertio-butyl-isobutyrophénone (45 %) (I) ([7]). Cette dernière pourrait résulter soit d'une réaction d'élimination suivie d'une réaction d'addition en 1—4, soit d'une substitution directe de la fonction amine à l'état d'ammonium par le radical tertio-butyle.

$$\underset{\text{(I)}}{C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{CH_2-N(C_2H_5)_2}{|}}{CH}-CH_3} + (CH_3)_3C-MgCl$$

$$\rightarrow \underset{\text{(II)}}{C_6H_5-CHOH-\underset{\underset{CH_2-N(C_2H_5)_2}{|}}{CH}-CH_3} + \underset{\text{(III)}}{C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{CH_2-C(CH_3)_3}{|}}{CH}-CH_3} + HN(C_2H_5)_2$$

Une des raisons possibles qui expliquerait l'absence de désaminométhylation par les réactifs de Grignard et par l'hydrure double, pourrait être la salification de la fonction amine par ces réactifs.

Dans le cas du réactif de Grignard, elle peut résulter de la fixation sur la fonction amine de RMgX ou de X_2Mg, tous deux étant des acides de Lewis. Dans le cas de $LiAlH_4$, cette salification résulterait de la fixation sur la fonction amine de AlH_3 qui est également un acide de Lewis.

Partie expérimentale. — 1° *Action de* RMgX. — L'ω-diéthylamino-isobutyrophénone en solution éthérée est ajoutée, goutte à goutte, au réactif de Grignard en excès (1,1 mol). Le composé magnésien est décomposé par une solution de $ClNH_4$. Après acidification et séparation des fractions neutres, la solution aqueuse est saturée de CO_3Na_2 et les fractions aminées épuisées à l'éther.

L'action de C_6H_5MgBr donne 70 % de diphényl-1.1, diéthylamino-3 méthyl-2 propanol [F 65° ([8]); chlorhydrate F 186-188°, $C_{20}H_{28}ONCl$; Cl %, calculé 10,6; trouvé 10,9] et 20 % de α-méthyl-acrylophénone ([9]) $É_4$ 65°; n_D^{25} 1,5358.

L'action du chlorure de cyclohexyl magnésium conduit à 60 % de phényl-1 cyclohexyl-1 diéthylamino-3 méthyl-2 propanol (chlorhydrate F 188-190°; $C_{20}H_{34}ONCl$; Cl %, calculé 10,8; trouvé 11,0) et à 20 % de α-méthyl-acrylophénone.

Par action de $(CH_3)_3C\text{-}MgCl$ dans les conditions indiquées ci-dessus, on retrouve 50 % de (I) inchangée. Si l'on fait agir un grand excès de $(CH_3)_3C\text{-}MgCl$ (4 mol) on obtient 50 % de phényl-1, diéthylamino-3 méthyl-2 propanol II [10] ($É_{0,8}$ 120-122°, chlorhydrate F 173°) et 45 % d'un produit dont l'état de pureté n'est pas parfait mais dont l'analyse et le spectre ultraviolet semblent indiquer qu'il s'agit de l'ω-tertio-butyl isobutyrophénone III. $É_{0,5}$ 80-82°; $C_{14}H_{20}O$; calculé %, C 82,30, H 9,86; trouvé %, C 81,98 et 81,92; H 9,86 et 9,83. Spectre ultra-violet λ_{max} 245 mμ. La diéthylamine résultant de cette réaction a été caractérisée par son picrate : calculé pour $C_4H_{11}N$, $C_6H_3O_7$: P. M. 302,1, trouvé 300,5 ($CH_3COOH\text{-}ClO_4H$).

2° *Action de* $LiAlH_4$. — L'action de $LiAlH_4$ (2 mol) sur (I) conduit à 70 % de phényl-1 diéthylamino-3 méthyl-2 propanol [10], [11] et à 25 % de phényl-1 méthyl-2 propanol $É_{10}$ 110-111°. Phényluréthane F 80° (pas de dépression avec la phényluréthane de l'alcool préparé par réduction de l'isobutyrophénone).

(1) H. Larramona, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 488.
(2) H. Larramona, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2544.
(3) M. S. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Constable, London, 1954, p. 240-436.
(4) N. G. Gaylord, *Reduction with complex Metal Hydrides. Interscience Publishers*, London, 1956, p. 168.
(5) A. Bruylants, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 117.
(6) J. Colonge et J. Dreux, *Bull. Soc. Chim.*, **230**, 1950, p. 740. *Voir* également note (3).
(7) Le produit n'est pas parfaitement pur, cependant son analyse et son spectre ultraviolet montrent qu'il s'agit de l'ω-tertio-butyl-isobutyrophénone.
(8) Tous les points de fusion ont été pris au banc Köfler.
(9) J. H. Burckhalter et R. C. Fuson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1948, p. 4184.
(10) M. Tiffeneau, *Ann. Chim.*, (8), **10**, 1910, p. 365.
(11) Cet aminoalcool ayant deux carbones asymétriques, nous avons essayé de voir si la réduction à l'aide de l'hydrure double conduisait au même mélange de diastéréoisomères que la réduction par le chlorure de tertio-butyl magnésium. Dans les deux cas, nous avons isolé 40 % de chlorhydrate F 173°. Le produit isolé des eaux mères de cristallisation se présente sous forme d'huile.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Considérations sur la stéréochimie de l'énolisation en milieu acide et en milieu basique*. Note de Mme **Micheline Charpentier** et Mlle **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone apporte des faits montrant que les implications stériques de l'énolisation d'une cétone en milieu acide sont nettement différentes de celles de l'énolisation en milieu basique.

Les résultats inattendus obtenus lors de la bromuration et de la sodation de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone (I) ont attiré notre attention sur la stéréochimie de l'énolisation (1), (2).

Le tableau suivant résume les faits constatés :

(I)

— Br_2 en milieu acide	→	bromuration normale
— Br_2 en milieu alcalin	→	bromuration extrêmement lente (*)
— NH_2Na	→	énolisation très lente (**)
— CH_3MgBr	→	énolisation normale

(*) Après avec une solution d'hypobromite à froid la cétone (I) ne se brome pas. Dans une solution [illegible]

(**) [illegible]

L'extrême lenteur de l'énolisation de la cétone (I) en milieu alcalin est un fait contraire à ce qui est généralement constaté pour d'autres cétones [3].

Il nous a paru raisonnable de rechercher l'origine du comportement « anormal » de la cétone (I) dans les contraintes géométriques imposées aux états de transition par les divers mécanismes de l'énolisation. En effet cette molécule, même dans sa conformation la plus favorable — les deux cycles équatoriaux l'un par rapport à l'autre —, est à l'état initial déjà assujettie à une compression stérique assez forte : la distance entre plusieurs atomes est inférieure à la somme de leurs rayons de Van der Waals [4]. Par conséquent une faible diminution de cette distance peut entraîner une très forte augmentation de la contrainte stérique. Il est admis en effet que pour une distance inférieure aux rayons de Van der Waals, l'interaction entre deux atomes est une fonction exponentielle de cette distance [5].

(I)

Il nous a paru que l'examen des conditions stériques de l'énolisation était possible grâce d'une part à l'analogie entre les processus d'énolisation et les réactions d'élimination tant en milieu acide qu'en milieu alcalin (6), (7), et d'autre part aux travaux de R. E. Lutz et C. J. Kibler (8) sur l'énolisation des cétones par les réactifs de Grignard. *En présence d'un réactif de Grignard*, une cétone s'énolise par un mécanisme impliquant très probablement un état de transition cyclique (9) comme le représente le schéma ci-avant.

En milieu acide, l'énolisation peut être rapprochée d'une réaction d'élimination pseudo-unimoléculaire dont le mécanisme et les implications stériques ont été récemment élucidés (10). Elle se déroulerait de la façon suivante :

Schéma 2.

L'énolisation en milieu acide serait donc un processus discontinu et non pas continu comme il a été admis jusqu'à présent (6), (7).

En milieu alcalin, l'énolisation peut être assimilée à une élimination bimoléculaire impliquant un mécanisme continu (7) représenté par le schéma suivant :

Schéma 3.

Il est donc évident que ces trois mécanismes ont des implications stériques différentes.

L'examen des modèles montre que dans l'état de transition (A) et dans le composé intermédiaire (B) il n'y a aucune contrainte stérique supplémentaire : (B) est l'acide conjugué de l'énol, sa structure est celle d'un complexe π et sa transformation en énol (E) ne constitue pas le stade

[illegible] la vitesse de l'énolisation; quant à la formation du complexe [illegible] radical [illegible] dégagé de la [illegible].

[illegible] C, lui, possède obligatoirement une structure [illegible] entre celle de la cétone et celle de l'ion énolate [illegible] du C [illegible].

Cette dernière hypothèse permettrait d'expliquer l'énolisation extrêmement lente de la cétone (I) sous l'action d'un réactif basique.

M. Charpentier-Morize, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 497.

[illegible]

P. D. Bartlett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 967.

Au cours de ce travail pour mesurer les distances entre les atomes, nous nous sommes [illegible].

D. H. R. Barton et R. C. Cookson, *Quart. Rev.*, 1956, p. 44.

[illegible], *Nature*, 167, [illegible], p. 812.

C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1953, p. 554.

J. Amer. Chem. Soc., 68, [illegible], p. 800.

M. S. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard's Reactions of Non Metallic Substances*, Constable, London, 1954, p. [illegible].

[illegible] et R. W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5807.

MINÉRALOGIE. — *Altération des cristaux de kaolinite : détermination par microdiffraction électronique, de la structure des produits altérés.* Note (*) de Mme [illegible], présentée par M. Charles Mauguin.

Les [illegible] de kaolinite altérés par la méthode de percolation-dessiccation [illegible].

Dans une Note précédente ([illegible]), on a étudié au microscope électronique, [illegible] pendant plusieurs semaines à une alternance de lessivages par l'eau en cycle fermé et de séchages à 80°, s'amincissent en se [illegible].

Cette transformation morphologique s'accompagne de modifications [illegible] sur les diagrammes de microdiffraction de

chaque cristal. Le premier type de diagramme, correspondant aux particules de kaolinite normale, ne montre qu'un centre de symétrie. Les taches les plus intenses sont 060, 060, $\bar{1}10$. Le deuxième type de diagramme pris sur la partie plane d'une particule altérée est encore centrosymétrique, mais diffère du précédent par les intensités des taches; particulièrement par les renforcements de 330 et $\bar{3}30$.

Le but de ce travail est de déterminer la nature du produit d'altération de la kaolinite, par l'étude des diagrammes de diffraction. La méthode classique d'analyse structurale, à l'aide d'un diagramme de cristal unique, consistant à calculer directement les courbes de densité électronique, ne peut être employée ici. La méthode choisie se borne à émettre une hypothèse sur la structure des particules altérées, puis à calculer les intensités selon cette hypothèse et enfin à les confronter aux intensités mesurées. Malgré le nombre limité de taches observables, ce procédé donne pour une faible modification dans la structure hypothétique, des solutions suffisamment différentes pour permettre la discrimination.

Nous étudierons successivement :

1° La kaolinite normale. Cette dernière dont on connaît déjà la structure [2] sert à justifier la validité de la méthode, appliquée à un microcristal mince.

2° Les particules altérées.

Dans tous les cas, les diagrammes de diffraction ne donnent que les taches d'indice *hko*. Cependant l'élongation calculée des nœuds du réseau réciproque suivant la perpendiculaire à (001), est inférieure au demi paramètre suivant cette direction [3] ce qui permet de comparer les intensités calculées et mesurées.

L'intensité de chaque tache a été mesurée sur plusieurs clichés, par comparaison avec des échelles étalons de densité. Les mesures ont été effectuées sur des diagrammes à temps de pose croissant pour respecter la loi de réciprocité.

L'estimation des facteurs d'erreur a été tentée en utilisant d'une part le facteur R habituel, d'autre part, le coefficient de corrélation linéaire de Gauss-Bravais [4]. Ce coefficient ρ est égal à l'unité pour une corrélation parfaite et correspond au coefficient $R = 0$.

Pour la kaolinite normale, les résultats confirment la structure déterminée par Brindley, ce qui prouve dans cette étude, la validité d'application de la méthode. Les courbes de la figure 1 permettent de comparer les intensités calculées (trait pointillé) et mesurées (trait plein) pour les taches *hko* et $h\bar{k}o$. Les indices portés en abscisse sont rangés par d_{hko} croissantes. Les facteurs R et ρ ont pour valeur

$$R = 0,07, \qquad \rho = 0,99$$

Dans le cas des particules altérées, le clivage suivant (001) suggérant une désorganisation progressive, à la limite, le minéral altéré corres-

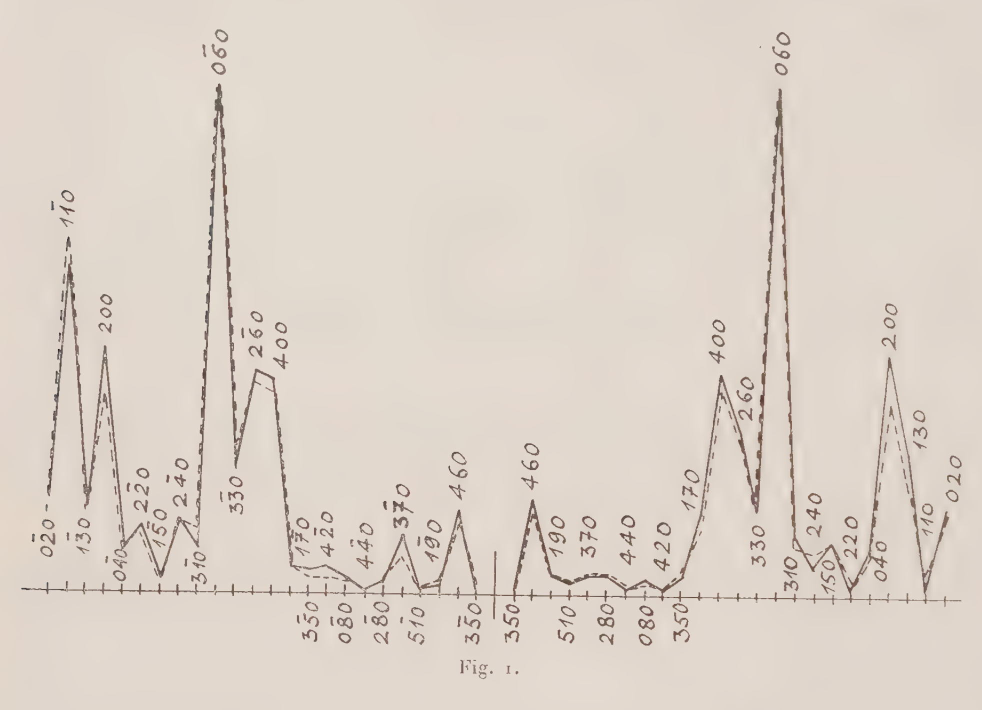


Fig. 1.

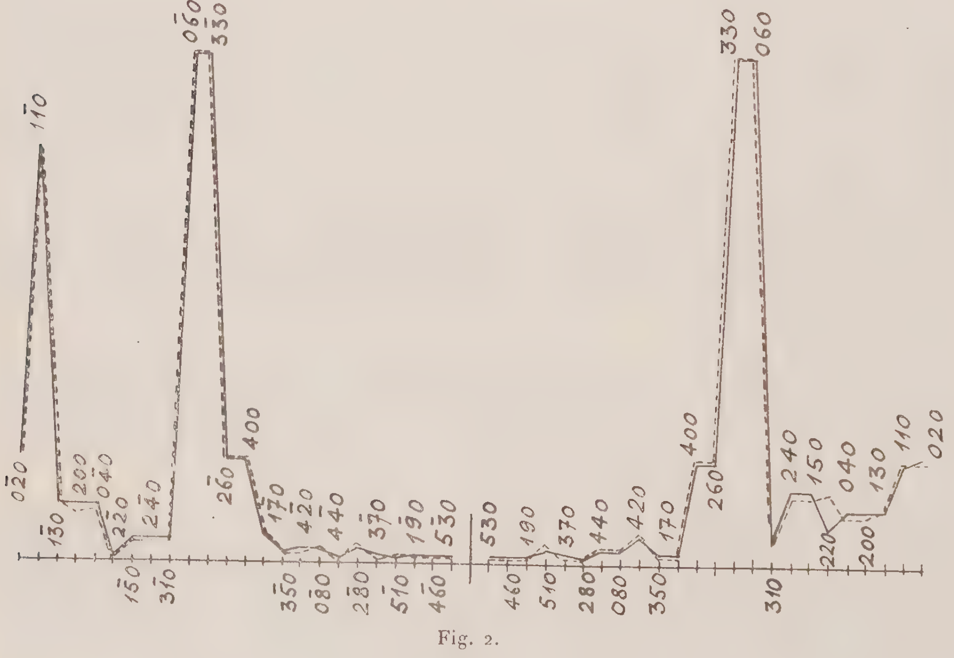


Fig. 2.

pondrait à l'halloysite. Cette dernière est une série de feuillets uniques de kaolinite totalement désordonnés suivant la perpendiculaire à (001)

et séparés par une couche monomoléculaire d'eau (5). L'élimination de l'eau se fait très facilement et conduit à la métahalloysite, dans laquelle les feuillets kaolinite se rejoignent. Les cristaux étant observés sous vide, il se formerait donc de la métahalloysite dont la structure est connue (6). Les courbes de la figure 2 montrent un très bon accord entre les intensités calculées à partir de cette hypothèse (traits pointillés) et les intensités mesurées (traits pleins)

$$R = 0,05, \qquad \rho = 0,99,$$

L'ensemble de ce travail, s'appuyant sur des résultats antérieurs fournit d'une part une hypothèse sur le mode de formation de l'halloysite en tant qu'altération de la kaolinite; d'autre part, il permet de relier la forme des particules à la structure cristalline.

(*) Séance du 11 mars 1957.

(1) A. Oberlin (Mathieu-Sicaud) et C. Tchoubar, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1524.

(2) G. W. Brindley et K. Robinson, *Miner. Mag.*, 27, 1946, p. 242-253.

(3) Z. G. Pinsker, *Electron Diffraction*, 1953, Butterworth Sc. Public, London.

(4) A. Rimsky, Communication à la Société française de Minéralogie-cristallographie, 4 février 1957.

(5) G. W. Brindley, K. Robinson et D. M. C. Macewan, *Nature*, London, 157, 1946, p. 225-226.

(6) S. B. Hendricks, *Amer. Min.*, 23, 1938, p. 295-301.

GÉOLOGIE. — *Sur le Quaternaire marin au Sud du Cap Spartel (Maroc septentrional)*. Note de M. **Marcel Gigout**, présentée par M. Paul Fallot.

Traces de cinq transgressions quaternaires entre le cap Spartel et l'Oued Tahadartz. Outre la formation principale des Grottes d'Hercule, datant du Quaternaire ancien, on reconnaît des épisodes aux maxima de +30 m environ, +12 m, l'Ouljien et le Dunkerquien. Le Quaternaire ancien est déformé en un monoclinal atténué.

Sur le littoral atlantique de la Province de Tanger, la formation pléistocène marine la mieux connue est le grès à meules des Grottes d'Hercule, ou cap Achakar. J. Bourcart et G. Lecointre en ont établi l'âge quaternaire ancien, sur des bases paléontologiques. On avait déjà remarqué des épisodes plus récents (1).

Je nommerai « formation principale des Grottes d'Hercule » les dépôts du Quaternaire ancien, qui sont quantitativement les plus importants. Leur affleurement est une bande de 2 × 0,5 km environ, parallèle au littoral entre l'oued Mediouna et le cap Achakar. La formation principale repose sur des argiles crétacées à bancs de grès. Sa base s'élève vers l'intérieur du continent, avec une pente moyenne de 6°. Le sommet est une plateforme de comblement, inclinée dans le même sens, mais de 2° seulement.

On y distingue deux faciès : une formation gréso-argileuse litée, souvent à stratification entrecroisée; elle passe vers le haut, et aussi latéralement vers les terres, à une lumachelle de gros débris de coquilles, avec galets dispersés. Le premier faciès correspond donc à un dépôt en eaux un peu plus profondes que le second.

Dans la partie orientale de l'affleurement, de part et d'autre de l'oued Achakar, l'inclinaison à l'ouest de la formation principale s'accentue, passant à 20°, atteignant même 40° en deux points. Il y a donc déformation tectonique, en monoclinal. Ce pli est faible, puisqu'un témoin de la formation principale existe à un niveau à peine supérieur, à 200 m vers l'Est; je l'estime à une quinzaine de mètres. Le monoclinal disparaît rapidement au Nord : il n'existe plus à l'oued Mediouna. Par contre on ne sait pas s'il se poursuit ou non au Sud, dans les argiles crétacées dépourvues de manteau quaternaire. Il n'y a plus de ressaut topographique à son emplacement, ce qui prouve que la déformation est relativement ancienne.

Il est certain que deux épisodes quaternaires distincts ont raviné la formation principale. Les dépôts du plus ancien ne sont conservés qu'au bord de la plate-forme des Grottes d'Hercule, à proximité de l'auberge Robinson. Je l'appelle « formation de Robinson ». La meilleure coupe en est donnée par la tranchée de la route du cap Spartel, sur la rive gauche de l'oued Achakar, en haut de la côte. On y voit :

a. des grès-calcaires de la formation principale; *b.* un niveau d'altération du précédent, en sable argileux jaune et rouge, épais de 0.5 m; *c.* des blocs bien arrondis de la formation principale, emballés dans une lumachelle conglomératique semblable au Quaternaire ancien de faciès littoral, mais un peu moins dure; *d.* 1 m, de la même lumachelle; *e.* limons conglomératiques rouges.

Les traces de ce ravinement marin sont conservées entre les altitudes 15 et 25 m. Il n'y a pas de falaise permettant de mesurer l'altitude maxima atteinte par cet épisode, mais la présence de gros blocs littoraux et la disparition de ce terme vers l'intérieur font penser que le niveau doit être voisin de 30 m.

Les dépôts du deuxième épisode, qui ravinent la formation principale aux Grottes d'Hercule sont un peu mieux conservés. Ils sont responsables d'une falaise morte, que l'on discerne au Sud de Robinson, où elle est presque confondue avec la falaise actuelle. La falaise fossile comporte une base marine de lumachelle conglomératique, puis des blocs de la formation principale, éboulés et cimentés dans un grès-calcaire fin, dunaire, rubéfié en surface. L'altitude de la base marine, et la rupture de pente du pied de falaise, prouvent que le niveau maximum de cette mer correspond à + 5 m. Ses caractéristiques de détail sont celles de l'Ouljien du Maroc occidental.

Deux épisodes quaternaires sont représentés à l'écart des Grottes d'Hercule. L'un, au Nord, est l'auteur des belles plates-formes d'abrasion sculptées au Ras-es-Chebira, au Ras-es-Slocklia, et entre celui-ci et le cap Spartel; les fragments, échelonnés sur 1400 m, ont tous une altitude maxima de 12 m. Il est évidemment difficile de prouver de façon formelle qu'il ne s'agit pas d'Ouljien soulevé de quelques mètres. Je ne le pense pas, pour diverses raisons, telles que l'absence des lumachelles, placages dunaires et croûte qui existent aux Grottes d'Hercule.

Enfin à 15 km au Sud des Grottes d'Hercule, à hauteur du douar Haouara, on remarque, entre l'estran sableux et un cordon littoral moderne, une dalle de grès-calcaire coquillier, épaisse de moins de 1 m. C'est un sédiment identique à celui de la plage actuelle, mais consolidé. Je rapporte ce terme, par analogies de faciès et de gisement, au Dunkerquien que j'ai décrit à Témara et Miramar.

On sait que sur la méséta marocaine, qui peut être prise comme domaine de référence parce qu'elle est tectoniquement stable, les altitudes des pulsations transgressives quaternaires sont : 100, 60, 25-30, 15-20, 5-8 et 2 m. Le parallèle avec les termes reconnus à Tanger est étroit. Il n'y manque qu'un des épisodes du Quaternaire ancien, le Calabrien (de 100 m) ou le Sicilien (de 60 m). Comme sur la méséta, c'est le terme de 15-20 m qui est le moins bien établi.

(1) Observations de G. LECOINTRE, *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, 1, n° 99, 1952, p. 109, et de B. HOWE et C. E. STEARNS, *Actas I Congr. arqueol. Marruecos español*, 1953, 1955, p. 39.

(*Institut scientifique chérifien, Rabat, Maroc.*)

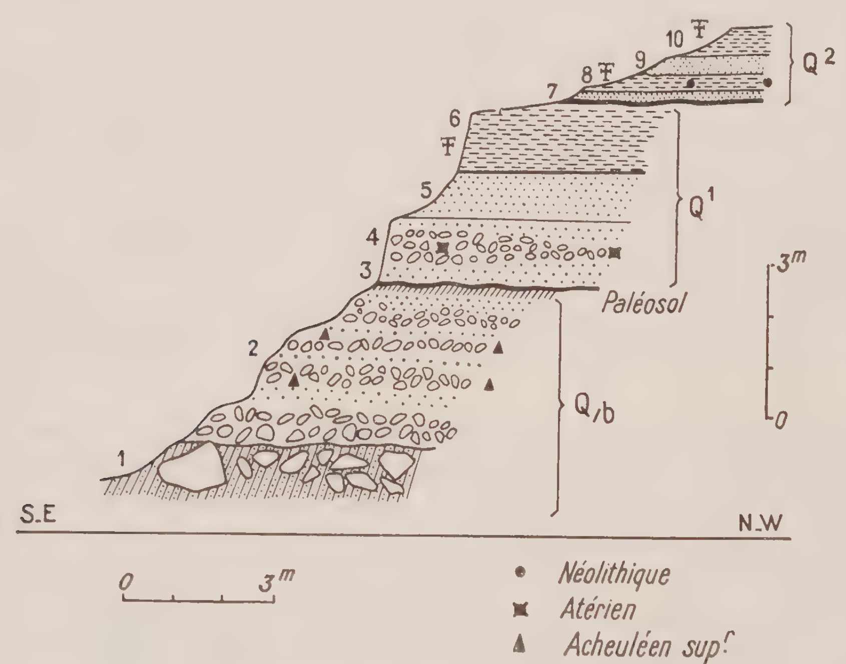
GÉOLOGIE. — *Chronologie du quaternaire saharien depuis les derniers dépôts du Paléolithique ancien jusqu'au Néolithique.* Note de M. **JEAN CHAVAILLON** et Mme **NICOLE CHAVAILLON**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les hautes crêtes ordoviciennes du djebel d'Ougarta sont tranchées de profondes entailles, par où des oueds d'activité réduite écoulent leurs eaux vers l'oued Saoura. Dans l'une de ces entailles, le Kheneg et Tlaïa, au confluent de l'oued principal et d'un oued secondaire, l'oued Lacba, nous avons trouvé en couche, dans des alluvions bien datées et superposées, les industries lithiques de l'Acheuléen supérieur, de l'Atérien et du Néolithique (feuille Ougarta au 200 000e).

Les plus anciennes de ces alluvions, dans un oued tributaire du Kheneg et Tlaïa, l'oued Farès, ont été décrites par H. Alimen. Des pièces acheuléennes ayant été trouvées *in situ* (1), (2), la stratigraphie des couches de l'oued Farès fut établie en liaison avec la chronologie de l'oued Saoura (1).

Alluvions anciennes. Acheuléen supérieur. — Des témoins des alluvions et éboulis du premier Pluvial saharien $Q_{/a}$ apparaissent actuellement aux oueds Farès et Lacba, accrochés au flanc du djebel, à quelques 20 m au-dessus des cours actuels.

La présence, en contrebas de ces formations, de dépôts conglomératiques du deuxième Pluvial $Q_{/b}$ témoigne d'une importante période d'érosion, postérieure au premier Pluvial. Les alluvions $Q_{/b}$ se subdivisent en deux niveaux, séparés par un ravinement. Si les premiers dépôts sont caractérisés par de très gros blocs, cimentés dans un grès de couleur blanche (*fig.*, couche 1), les seconds renferment des galets moins émoussés, patinés et versicolores (couche 2). Conglomérats et petits cailloutis lités alternent avec des zones sableuses plus ou moins grésifiées. Le climat fut alors plus chaud qu'à l'époque précédente, les pluies étaient torrentielles et l'écoulement des oueds intermittent. A ce moment, les Acheuléens vécurent sur les rives de l'oued Farès [2] et de l'oued Lacba.



Coupe des alluvions quaternaires au confluent de l'oued Lacba et du Kheneg et Tlaïa.

Leurs industries lithiques, enfouies dans les alluvions, sont parfois émoussées, mais la plupart des pièces ont des arêtes vives, indiquant qu'habitats et ateliers étaient très proches du gisement actuel. Les nucléus sur gros blocs sont à préparation protolevalloisienne. Les bifaces sur blocs sont taillés à la pierre; quant aux éclats, ils furent utilisés comme racloirs, pointes et hachereaux (Acheuléen supérieur).

Sables et cailloutis du troisième Pluvial Q^1*-Atérien.* — Signalé déjà par H. Alimen (²), un paléosol (couche à galets et sables brun-rouge) s'intercale entre les alluvions précédentes et celles du troisième Pluvial Q^1, marquant une période aride.

Des gravillons et galets fluviatiles aux arêtes émoussées, recouvrent ce paléosol, directement ou par l'intermédiaire d'un lit sableux peu épais (couche 3). Ce cailloutis, inconstant (couche 4), a fourni en plusieurs endroits quelques pièces et éclats atériens, aux arêtes généralement vives. Toutefois, la rareté de ces pièces dans les alluvions, contrastant avec leur abondance sur les terrasses d'âge Q_{1b} au flanc du djebel (plusieurs centaines de pièces et nucléus), indiquent qu'ateliers et habitats étaient circonscrits à la périphérie du bassin plutôt qu'aux bords de l'oued.

Cette industrie, typiquement atérienne, rappelle beaucoup celle déjà décrite au djebel Oued Anchal, dans les monts d'Ougarta (³). Les pièces trouvées en couche sont peu nombreuses (15 en tout), mais quatre nucléus de technique levalloisienne, et surtout la pièce caractéristique de l'Atérien (petite pointe pédonculée), permettent de situer dans la stratigraphie tout l'ensemble industriel voisin.

Des sables et argiles sableuses à reflet bleuté surmontent ce niveau atérien, avec intercalation de niveaux noirs éoliens, vraisemblablement pédologiques, et d'une zone à Characées, témoignage d'eaux stagnantes; des argiles sableuses à *Bulimus*, fortement gypseuses, terminent ici la terrasse Q^1 (couches 5-6), tandis que des niveaux postérieurs, appartenant au même cycle, sont conservés en d'autres points du Kheneg et Tlaïa.

Alluvions récentes. Dernier Humide Q^2. *Néolithique.* — La disparition des niveaux terminaux de la terrasse Q^1 à l'oued Lacba semble dater de la phase humide Q^{2a}. Les dépôts qui surmontent ici la terrasse Q^1 (couches 7 à 10) reposent en effet sur les précédents par un ravinement. Ils sont constitués d'abord par une couche de sables éoliens, puis par des argiles sableuses brun-rougeâtre à *Bulimus contortus*, au sein desquelles se trouve un habitat néolithique. Cette couche archéologique est recouverte par un nouveau complexe, épais de 1,30 m, de sables éoliens et argile brune à *Bulimus contortus* et *Melanoïdes*. L'ensemble des couches 7 à 10 évoque un climat semi-aride; peut-être date-t-il de l'épisode aride entre les Humides Q^{2a} et Q^{2b}.

La prospection de cette couche archéologique a fourni quelques pièces caractéristiques du Néolithique saharien (pointes de flèches à taille bifaciale dites « en tour Eiffel », lamelles à dos ou à coches, gros rabots de quartzite, rondelles de coquille d'œuf d'autruche, nombreux bâtons d'ocre, etc.), et a révélé l'existence d'une sorte de pavage fait de pierres irrégulières, aux arêtes très vives, dont certaines rougies servirent à entourer des

foyers. Pièces de silex, molettes et pierres apportées par l'Homme sont parfois fortement encroûtées de gypse.

Cette même industrie, avec son accompagnement d'éclats de taille et de gros fragments de quartzite issus des pavages, se retrouve sur les buttes voisines, libérée par l'érosion des couches qui la scellaient. Des centaines de pièces ont été ainsi récoltées.

Les derniers écoulements ont fortement accentué l'entaille du Kheneg et Tlaïa, atteignant par endroit les conglomérats et grès blanchâtre du deuxième Pluvial Q_2, et permettent ainsi d'observer, pour la première fois au Sahara, la superposition des alluvions des trois cycles sédimentaires, avec le contexte industriel correspondant : Acheuléen supérieur, Atérien et Néolithique.

(1) H. Alimen, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2023.

(2) H. Alimen et J. Chavaillon, *Bull. Soc. Préhist. Fr.*, 53, 1956, n° 3-4, p. 202-214.

(3) N. Chavaillon-Dutrievoz, *Bull. Soc. Préhist. Fr.*, 53, 1956, n° 9-10.

(*C.N.R.S. Centre de Recherches Sahariennes : Beni-Abbès et Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'évolution des substances de croissance pendant la germination sur milieu artificiel d'amandes d'abricotier* (Prunus armeniaca *L.*) *non exposées au froid*. Note de M. **Pierre Rémy**, présentée par M. Raoul Combes.

Les amandes d'abricotier renferment une substance acide inhibitrice de l'élongation des coléoptiles d'avoine. Pendant la germination, cette substance est remplacée par une autre substance inhibitrice, en même temps qu'apparaît une substance stimulant l'élongation des coléoptiles.

H. B. Tukey (1) a montré que les graines des arbres fruitiers à noyau peuvent germer sans stratification hivernale lorsqu'on les place sur milieu gélosé après les avoir débarrassées de leurs téguments. Dans ces conditions, on peut avant l'hiver non seulement mettre en évidence l'existence de substances de croissance dans les semences, mais aussi étudier leur évolution au cours de la germination.

Pour cela, nous avons utilisé des techniques d'extraction et d'analyse mises au point par L. C. Luckwill (2) et J. P. et C. Nitsch (3).

L'extraction des substances de croissance est effectuée dans l'éther éthylique, à basse température. La séparation des substances acides est obtenue à l'aide d'une solution aqueuse de carbonate de soude, puis par acidification de cette solution jusqu'à pH 3, on reprend enfin ces substances par l'éther.

Après évaporation, on purifie l'extrait éthéré contenant les substances de croissance non acides et des huiles, en le traitant par l'acétonitrile, puis par l'hexane. La solution d'acétonitrile est évaporée, et les substances de croissance qu'elle contient sont reprises par l'éther.

Les extraits, acides d'une part, non acides d'autre part, sont analysés par chromatographie ascendante sur papier Whatman n° 1, en utilisant le solvant de Sowe et Thimann : isopropanol, 80 ml ; eau, 10 ml ; ammoniaque 22° B, 10 ml. Dans ces conditions, l'acide indolacétique a un R_f de 0,50.

Les substances de croissance réparties le long du chromatogramme sont mises en évidence par le test « élongation du coléoptile d'avoine » [J. A. Bentley ([4])]. Quinze fragments de coléoptiles de 5 mm de long (variété Victory) sont placés dans une boîte de Pétri avec une portion du chromatogramme et un milieu standard composé de 3 ml d'une solution de saccharose à 3 ‰, 5 gouttes de tampon à pH 5 (acide citrique + phosphate disodique).

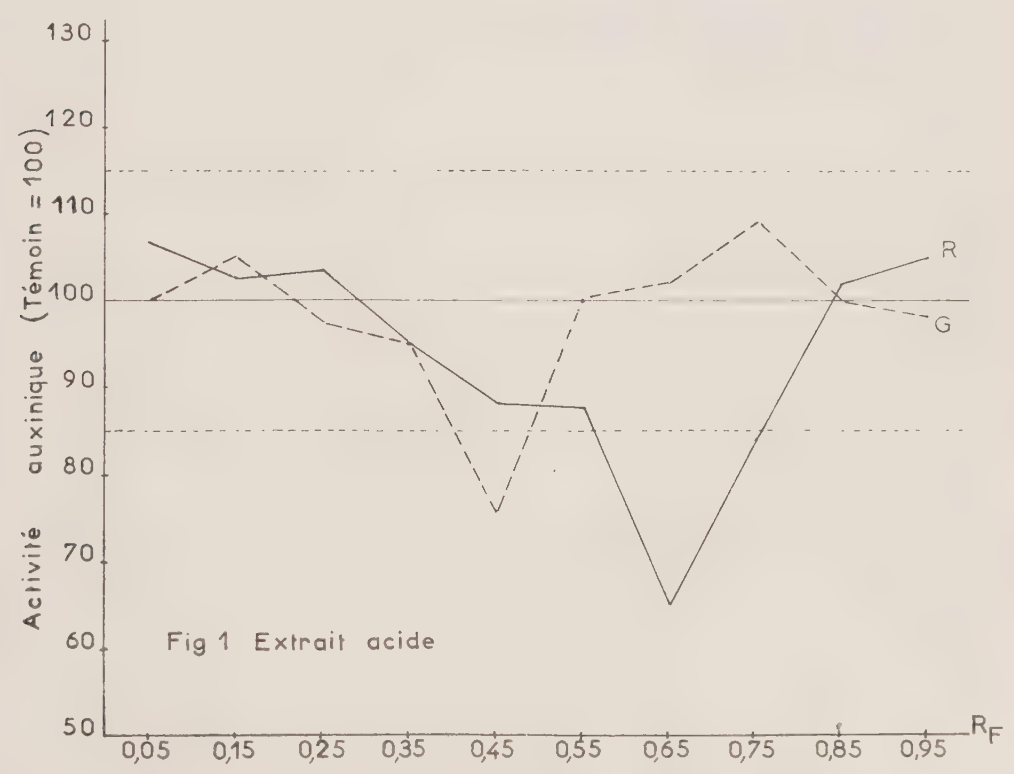


Fig. 1. — Graphique représentant les variations de l'activité auxinique (allongement des coléoptiles) de l'extrait acide en fonction du R_f.
En trait plein (R) amandes au repos.
En tirets (G) amandes en germination.
Les deux droites en pointillés limitent l'intervalle à l'intérieur duquel les variations ne sont pas significatives par rapport au témoin, avec P = 0,05.

On évalue l'activité des substances de croissance en comparant l'élongation moyenne qu'elles déterminent à l'élongation de coléoptiles témoins identifiée à 100. La concentration correspond à la quantité extraite dans 10 amandes.

Dans nos conditions de travail, le seuil de signification statistique avec la probabilité de P = 0,05, se situe à ± 15 à 20 % du témoin.

Le réactif de Salkowski (Cl₃Fe + ClO₄H) permet de déceler le long du chromatogramme les substances ayant un noyau indol.

Pour chaque sujet d'étude, plusieurs répétitions sont effectuées.

Nous avons ainsi constaté que les amandes d'abricotier (variétés Caninos, Rouge du Roussillon), après trois à cinq mois de conservation à température ordinaire, contiennent uniquement une substance inhibitrice, de R_f moyen 0,65 et dont l'activité moyenne est de 60 (témoin = 100). Le réactif de Salkowski donne une légère coloration brun clair dans la zone inhibitrice de R_f 0,55 à 0,80. La phase non acide (neutre + basique) ne contient aucune substance de croissance.

Dix jours après la mise en germination, alors que la plantule atteint 1 à 2 cm de long, on met en évidence :

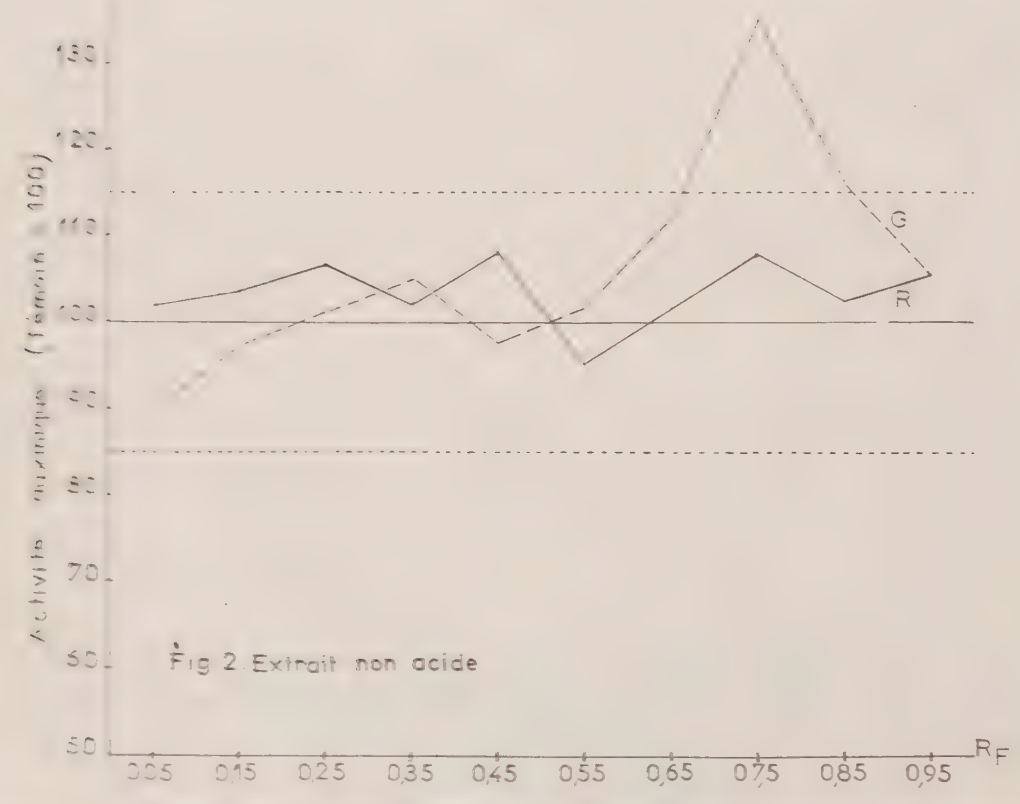


Fig. 2. — Graphique représentant les variations de l'activité auxinique (allongement des coléoptiles) de l'extrait non acide en fonction du R_f.

— dans la phase acide, une substance inhibitrice (activité 75) de R_f 0,45, vraisemblablement différente de la substance inhibitrice trouvée dans les amandes au repos;

— dans la phase non acide, une substance excitatrice (activité 135) de R_f 0,75.

Cette dernière substance ne réagit pas après traitement au réactif de Salkowski; on peut donc supposer qu'elle ne contient pas de noyau indol et, en particulier, qu'il ne s'agit ni d'indolacétonitrile, ni de l'indol acétaldéhyde.

La figure 1 indique les résultats pour la phase acide.

La figure 2 indique les résultats pour la phase non acide.

(1) *Proc. Amer. Soc. Hortic. Sc.*, 32, 1935, p. 313-322.

(2) *Nature*, 169, 1952, p. 375; *J. Hortic. Sc.*, 27, 1952, p. 53-65.

(3) *Beiträge zur Biologie der Pflanzen*, 31, 1955, p. 387-408.

(4) *J. exp. Bot.*, 1, 1950, p. 201-213.

BOTANIQUE. — *Modifications apportées par le greffage dans le développement du* Petunia violacea *Lindl.* Note (*) de Mlle **Mathilde Pichenot**, transmise par M. Louis Emberger.

Dans une précédente Note (1), nous avons indiqué les modifications apportées par le greffage dans le développement du *Solanum sisymbrifolium* Lamk. et qui se sont traduites notamment par une plus grande vigueur, un feuillage plus abondant et plus développé, des fleurs plus nombreuses et plus grandes, des fruits également plus nombreux et plus gros, renfermant un nombre de graines plus élevé. Nous avons ainsi obtenu une « race améliorée » qui s'est maintenue par semis de graines.

Poursuivant nos essais de greffages intergénériques de Solanacées, nous avons greffé avec succès le *Petunia violacea* Lindl. sur le *Datura Stramonium* L., et ces nouveaux résultats ont confirmé les précédents.

Nous avons utilisé le même procédé de greffage et les soins apportés aux individus greffés ont été analogues. 70 % de nos greffes ont réussi, et nous avons suivi le développement des pieds greffés en le comparant à celui de plants témoins.

Le port des plants greffés a été différent de celui des plants témoins : alors que les plants de *Petunia* ont normalement un port assez étalé, les plants greffés sur tiges de *Datura* avaient un port plus érigé. Ils étaient plus robustes et portaient des feuilles plus grandes (surtout nettement plus larges) et d'un vert plus clair; c'est ainsi qu'au mois d'août, les feuilles de la base des rameaux avaient, chez les pieds greffés, en moyenne 3,7 cm de largeur sur 6,7 cm de longueur, alors que, chez les pieds témoins, ces

mêmes feuilles avaient en moyenne 2,3 cm de largeur sur 6 cm de longueur.

La floraison a été plus tardive sur les pieds greffés, mais beaucoup plus belle, en raison de la dimension et de la couleur des fleurs. En effet, ces fleurs étaient beaucoup plus grandes que celles des plants témoins, la corolle ayant en moyenne 6,3 cm de diamètre chez les premiers et seulement 4,2 cm de diamètre en moyenne chez les seconds; de plus, elles étaient de coloration mauve pâle, alors que les fleurs des témoins étaient de coloration violet foncé.

Les plants de *Petunia* témoins ont fructifié avant les plants greffés, mais les fruits portés par ces derniers ont été plus gros; c'est ainsi que les capsules des plants témoins avaient en moyenne 1 cm de longueur et 0,45 cm de largeur dans leur partie la plus renflée, tandis que celles des plants greffés mesuraient en moyenne 1,40 cm de longueur et 0,55 cm de largeur. Ces fruits, plus gros, contenaient également plus de graines, 345 en moyenne, alors que les capsules témoins renfermaient en moyenne 255 graines. L'observation à la loupe binoculaire de ces graines nous a permis en outre de constater la présence chez les individus greffés d'une proportion plus élevée de graines malformées que chez les témoins, 27 % chez les premiers et 3 % chez les seconds.

Il y avait donc, à la suite du greffage, à la fois un résultat positif représenté surtout par une valeur décorative plus grande des fleurs, et d'autre part un résultat plutôt négatif, puisque le nombre de graines malformées était neuf fois plus élevé.

Mais, si les observations faites lors du greffage du *Solanum sisymbrifolium* Lamk. devaient se retrouver chez le *Petunia violacea* Lindl., on pouvait espérer que les générations ultérieures, obtenues par le semis des graines récoltées chez les individus greffés, verraient le maintien du résultat positif et l'amélioration du résultat plutôt négatif.

C'est effectivement ce qui s'est passé lors de la seconde génération, que nous appelons, comme précédemment, la génération F 2.

Les individus de cette génération F 2 se sont montrés plus robustes que les témoins, avec un port beaucoup plus étalé, un feuillage beaucoup plus dense et des feuilles plus grandes, semblables à celles de F 1.

La floraison a été sensiblement plus tardive que celle des plants témoins, mais a été plus prolongée; c'est ainsi que la durée moyenne de la floraison a été de 117 jours pour les témoins et de 136 jours pour les plants de F 2. Les fleurs, beaucoup plus nombreuses que sur les pieds témoins, sont restées semblables à celles de F 1, plus grandes que les fleurs témoins et de couleur mauve pâle.

Quant aux fruits, ils ont été, comme ceux de F 1, plus gros et ont contenu plus de graines que les témoins; mais le pourcentage de graines saines est redevenu semblable à ce qu'il était chez ces témoins.

Nous avons donc, par le greffage, obtenu à nouveau une « race améliorée » qui s'est maintenue par semis de graines, ce qui paraît intéressant pour une plante présentant un intérêt horticole. Plantes plus robustes, à port plus étalé, avec des fleurs plus nombreuses, plus grandes et de plus belle coloration; ce sont bien là, en effet, des améliorations réelles pour une plante qui sert à l'ornementation des jardins.

(*) Séance du 11 mars 1957.

(1) *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 2137.

HISTOLOGIE. — *Recherches cytologiques sur la formation du pigment mélanique chez certains Oiseaux.* Note de M. **Jean Politis**, présentée par M. Maurice Caullery.

Dans une Note antérieure nous avons suivi la naissance et l'évolution

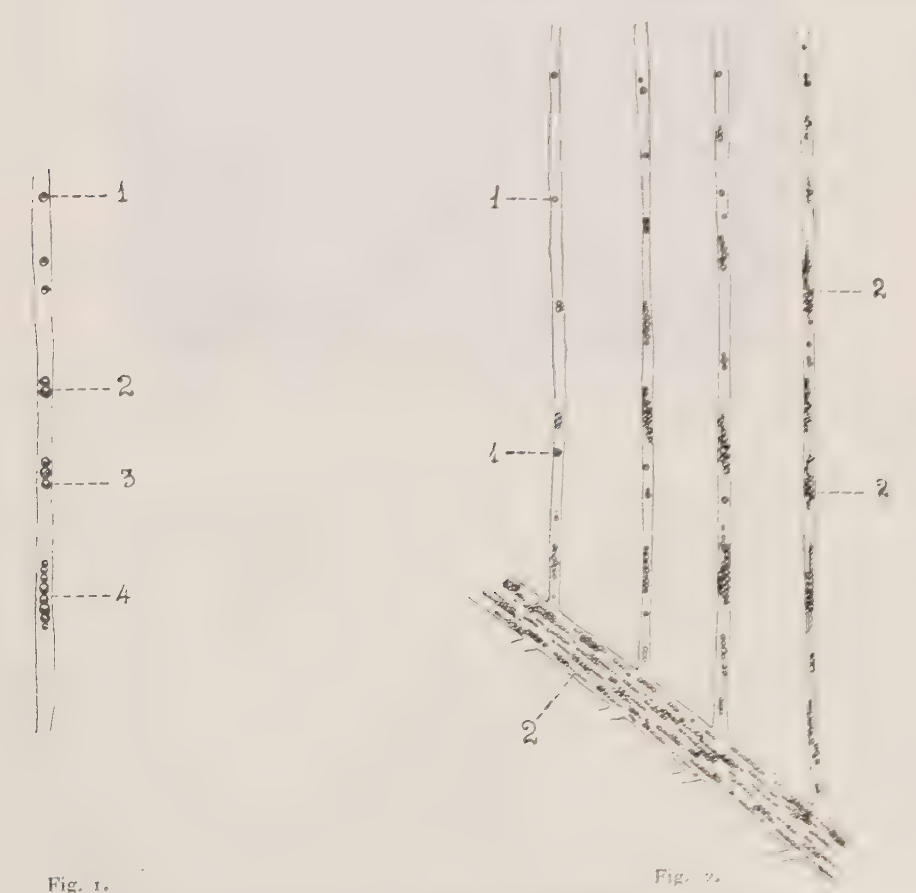


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1 (1, 2, 3, 4). — Stades successifs de la multiplication des mélanoplastes.

Fig. 2. — Évolution des mélanoplastes dans les barbules du Pigeon : (1) Début de la formation des mélanoplastes. — (2) Par la multiplication des mélanoplastes se produit un assemblage de corpuscules sphériques noirs.

des granules du pigment mélanique dans les mélanophores du mésenchyme de *Barbus machola* et de *Barbus conchonius*. Il serait intéressant d'envisager ce problème chez tous les animaux présentant des pigments mélaniques. Les mélanines abondent dans les plumes de nombreux Oiseaux.



Fig. 3. — Evolution des mélanoplastes dans les barbules du Pigeon : (1) Début de la formation des mélanoplastes. Les mélanoplastes sont à l'état de grains. — (2) Par la multiplication des mélanoplastes se produit un assemblage de corpuscules sphériques noirs.

Il est commun de rencontrer des Oiseaux dont les plumes seules sont pigmentées. Les recherches faites par Hæcker (1918) et ses élèves, complétées par celles de Steiner (1932), ont montré qu'il existe, chez les Oiseaux, trois sortes de pigments : l'eumélanine, pigment noir presque insoluble; la phéomélanine de couleur brune ou jaune brune, résultant de l'oxydation par une oxydase de la dioxy-phénylalanine (dopa); enfin un lipochrome dérivé de la carotine, donnant une coloration jaune. Nos observations ont porté sur les plumes en voie de développement du Pigeon. Il est facile de constater l'évolution des granules d'un pigment mélanique dans les barbules qui offrent à ce point de vue, un objet d'étude exceptionnellement favorable. Il suffit pour cela d'observer dans l'eau, à un fort grossissement, ces barbules, qui contiennent encore très peu de mélanine. On voit, tout d'abord, apparaître un corpuscule très petit, qui en grossissant peu à peu prend une coloration noire. Ce corpuscule élaborant une mélanine est très

étroitement spécialisé dans cette fonction et nous l'avons nommé *mélanoplaste*. Ce mélanoplaste s'accroissant présente à sa surface des excroissances sphériques. Ces excroissances très petites, au commencement, s'engrandissent et paraissent se multiplier par une sorte de bourgeonnement. Il se produit ainsi un assemblage de corpuscules sphériques noirs. L'examen des plumes de la Poule et d'autres Oiseaux nous a fourni des résultats analogues. La présence d'un pigment mélanique dans les plumes des Oiseaux est un des caractères que les spécialistes de l'hérédité ont souvent choisi comme critérium. L'hérédité des caractères pigmentaires se rattache à la loi de Mendel. L'aptitude à former un pigment transmissible héréditairement, est représentée par les facteurs internes.

Ces faits nous ont conduit à supposer qu'un gène, après être sorti du noyau, constituerait un mélanoplaste. Ce gène est capable de se multiplier et possède la propriété de produire de la mélanine.

PHYSIOLOGIE DES INSECTES. — *La cristallisation biologique des protéines végétales dans le tube digestif de* Corecoris fuscus (*Thunberg*, 1783) (Hemiptera, Coreidæ). Note de M. **François Pick**, présentée par M. Émile Roubaud.

L'examen, après quelques jours, du contenu de l'estomac de l'Hémiptère phytophage *Corecoris fuscus* révèle une cristallisation tardive des protéines solubles de la sève ingérée.

En tenant compte de nos observations antérieures sur l'existence d'une cristallisation biologique de l'hémoglobine du sang ingéré par les Réduvidés hématophages (1), nous nous sommes demandé s'il n'existait pas un phénomène analogue concernant les protéines végétales ingérées, avec la sève, par les Hémiptères phytophages.

On connaît depuis longtemps l'existence de cristaux protéiques et de protéines cristallisables par voie physico-chimique, chez des plantes diverses. Ainsi, les cellules de l'endosperme de *Ricinus communis* apparaissent bourrées de corps protéiques qui, après traitement par l'acide picrique, prennent la forme de cristaux rhomboïdes. Chez *Epiphyllum*, on a pu constater, dans les cellules de l'épiderme et dans les cellules des branches, la présence de protéines ayant des formes de fuseaux, d'anneaux ou de fils. Les Anacardiacées contiennent dans leur sève des cristaux en forme de prismes, terminés unilatéralement par des dômes. Les racines des Solanées montrent, dans leur parenchyme porteur d'amidon, la présence de cristaux protéiques cubiques. D. Keilin et Y. L. Wang (2) ont constaté au niveau des nodules de racines de plantes légumineuses la présence d'hémoglobine.

Pour procéder à nos recherches, nous nous sommes adressé à un hémip-

tère phytophage de l'Amérique méridionale, *Corecoris fuscus* (Thunberg, 1783) dont l'aspect morphologique, à un examen rapide, rappelle beaucoup le Réduvidé hématophage *Triatoma infestans* (Klug, 1834). *Corecoris fuscus* peut être facilement élevé au laboratoire sur des Solanées transplantées. Pour se nourrir, il place son rostre obliquement, de telle façon que les axes du rostre et de la tête forment un angle aigu. La durée du repas de l'hémiptère, jusqu'à la réplétion complète, est de plusieurs heures. Dans les conditions expérimentales, les Réduvidés hématophages [illegible] s'ils sont obligés de prendre leur repas sanguin à travers une grille horizontale couvrant l'hôte à exploiter. Dans ces conditions, le temps nécessaire aux spécimens adultes des Réduvidés hématophages pour arriver à une réplétion complète est prolongé, mais, pourtant, sa durée ne dépasse jamais une heure.



Cristallisation biologique des protéines de la sève des Solanées ingérées par *Corecoris fuscus* (Thunberg, 1783). Sur le document microphotographique, on peut reconnaître des cristaux protéiques prismatiques terminés par des faces perpendiculaires, obliques et par des dômes; on aperçoit, aussi, des corps ovalaires renflés, de nature non protéique.

L'examen du contenu stomacal de *Corecoris fuscus*, effectué immédiatement après son repas, n'a révélé que la présence de corps ovalaires non protéiques, ainsi que de débris cellulaires.

Ce n'est qu'à partir du dixième jour après l'ingestion de la sève des Solanées par *Corecoris fuscus* que la cristallisation biologique des protéines s'est manifestée au niveau de l'estomac de ces arthropodes.

[illegible] stomacal, au dixième jour, les cristaux

protéiques ont montré une croissance progressive considérable, surtout dans leur axe longitudinal (*fig.*).

L'observation continue des inclusions de la sève, prélevée avant l'apparition spontanée des cristaux protéiques au niveau de l'estomac de *Corecoris fuscus*, montre que la cristallisation tardive des protéines débute à partir de centres de cristallisation (*figure*).

On peut donc en tirer la conclusion que *Corecoris fuscus* ingère des protéines à l'état dissous.

Une répercussion éventuelle des infections, par exemple virosiques, des plantes sur la cristallisation biologique de leurs protéines ingérées par *Corecoris fuscus* serait à envisager.

(1) *Bull. Soc. Path. exot.*, 45, 1952, p. 326.
(2) *Nature*, 155, 1945, p. 227.

PROTISTOLOGIE. — *Les kystes siliceux de la Chrysomonadine* Hydrurus fœtidus *Kirchner*. Note de MM. **Raymond Hovasse** et **Louis Joyon**, transmise par M. Louis Fage.

Le microscope électronique permet de comprendre la configuration exacte de la lame de silice plane qui entoure ces kystes d'un « anneau de Saturne ». Il permet de penser en outre que la formation de cet ornement doit se réaliser par l'intermédiaire de pseudopodes sécréteurs.

Hydrurus fœtidus, Chrysomonade des eaux froides, est connue en Auvergne, où elle a été découverte en 1932 par M. et Mme Avel. Ce Protiste forme des colonies rameuses macroscopiques, faites de centaines de milliers de cellules identiques, immobiles, séparées les unes des autres, mais disposées d'une manière régulière, dans une masse de gelée commune.

En toutes saisons, la reproduction s'effectue par des spores flagellées tétraédriques, classiques. Mais, surtout au printemps, il se forme des kystes monocellulaires à enveloppe siliceuse, dont on sait qu'ils apparaissent surtout à l'intérieur de petites massues de gelée, soulevées par un court pédoncule hors de la colonie. Chaque cellule, ainsi isolée, sécrète alors dans son cytoplasme une enveloppe de silice biconvexe, à tendance sphérique, relativement épaisse, pourvue d'un orifice dans le plan de sa plus grande section, où est disposée également la lame siliceuse de l'« anneau de Saturne ». Dans le plan perpendiculaire, plan de symétrie général de l'ensemble, il existe en outre, sur l'une des faces, une papille imperforée et asymétrique.

Les figures données de ce kyste diffèrent d'un auteur à l'autre, démontrant dans la disposition visible de l'anneau une irrégularité certaine,

dont le microscope électronique permet de comprendre la nature, tout en nous renseignant sur le mode possible de sécrétion de cet anneau.

La diversité des représentations antérieures tient au fait que l'anneau, au niveau de son insertion sur le kyste, ne mesure que 0,2 μ d'épaisseur. Vers la périphérie, cette valeur s'abaisse à une centaine d'angströms. En vue de face, on comprend qu'il ne soit visible que partiellement, même en contraste de phase : il ne se reconnaît facilement qu'en vue oblique, quand la lumière incidente se reflète sur lui. D'autre part, la lame, très fragile, se déforme et se brise facilement : de nombreux exemplaires apparaissent ainsi altérés ou incomplets.

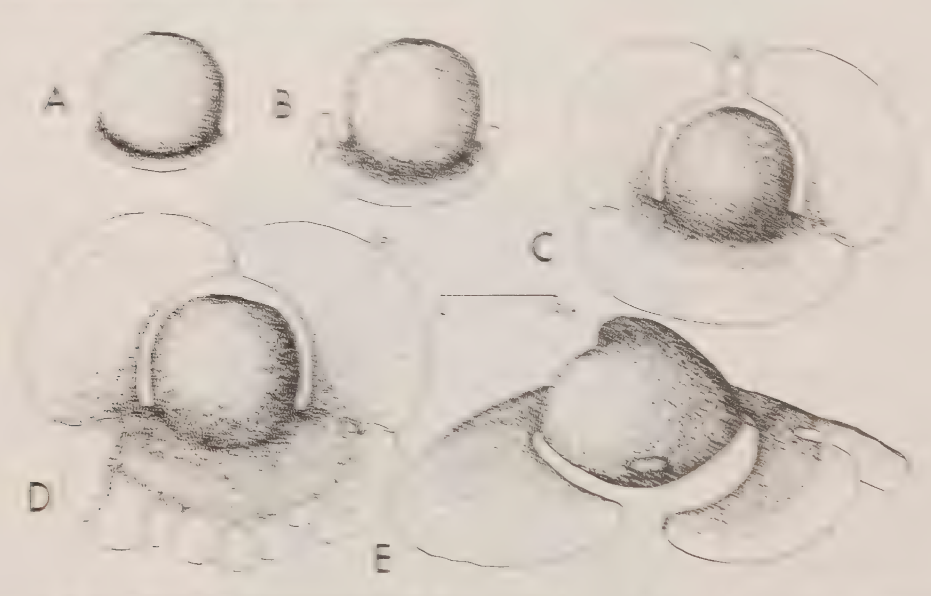


Fig. 1. — A, B, C, trois stades de la croissance de l'anneau du kyste. D, kyste à lame [illegible]; E, kyste dont les ailes ont été tordues par le flux électronique : en haut, la papille, en avant l'emplacement de l'orifice. D'après des photos électroniques.

L'examen au microscope électronique permet de comprendre la genèse et la constitution de la lame (fig. 1). Elle naît à l'opposé de l'ombilic du kyste, différant ainsi de la lame analogue décrite par G. Deflandre chez son [illegible] (5). Elle s'insère sur un peu plus d'un tiers de circonférence (A), puis s'accroît vers la périphérie en s'amincissant. Cette portion de la lame initiale, la plus épaisse et la plus solide, atteint jusqu'à 1 μ de large. Il apparaît alors, dans le même plan, et symétriquement, deux ailes qui débordent, en quelque sorte, à partir de ses extrémités (B). Progressivement, elles tendent à entourer le kyste, sans le toucher, leur bord interne en restant séparé par un intervalle régulier d'au moins 1 μ. Les deux ailes peuvent ensuite soit se rejoindre en avant de l'ouverture du kyste, et s'y souder (D), soit rester indépendantes (C).

Pendant cette croissance, la lame initiale et les ailes se sont étendues aussi en direction radiale : l'ensemble finit par atteindre, ou dépasser le double de la largeur du kyste (22 à 28 μ pour des kystes de 11 ou 12 μ). Le plus souvent le kyste montre ainsi à sa périphérie, séparées par deux articulations, trois parties distinctes (C). Mais il arrive qu'il y en ait 4, 5 ou davantage. Dans une colonie fixée en pleine fabrication de kystes, nous en avons observé de nombreux dont les lames initiales étaient plurilobées, chaque lobe, étroit à son insertion, s'élargissant ensuite rapidement, pouvant recouvrir ses voisins sur les côtés, et s'y souder (D).

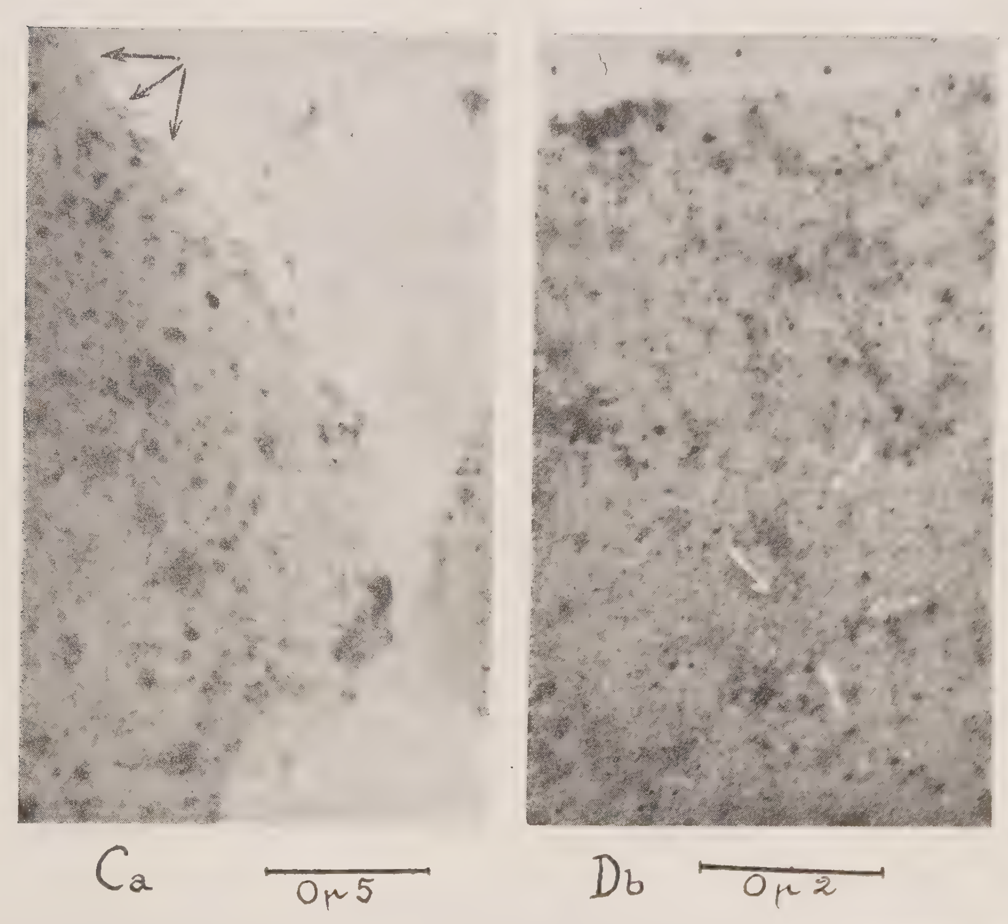


Fig. 2. — Photos électroniques de détail des parties encadrées des figures C et D : C*a*, accroissement des ailes par apposition de vésicules sur leur tranche. × 40 000. D*b*, structure interne de la lame; vésicules sphériques. × 120 000.

La perméabilité aux électrons, maxima sur les bords externes, démontre l'amincissement périphérique de la lame. Fortement grossie, celle-ci apparaît hétérogène, formée de petites sphères pleines, d'une centaine d'angströms de diamètre, et accolées d'une façon plus ou moins dense (*fig.* 2 D*b*).

L'accroissement périphérique semble se réaliser par l'adjonction à la lame de vacuoles irrégulières, de 200 à 300 Å, qui se fixent sur la tranche même de l'élément avant de passer dans la masse (*fig.* 2 C *a*).

Comme la cellule kystigène ne mesure pas plus de 14 à 15 μ selon son plus grand diamètre, la sécrétion d'une lame qui, sur tout son pourtour, la déborde de 6 ou 7 μ, ne peut se concevoir qu'en admettant que le cytoplasma formateur s'élève à ce niveau, sous forme d'un ou plusieurs pseudopodes lamineux, qui par leur minceur échappent à l'observation *in vivo*.

Nous retrouvons donc ici, pour la sécrétion de cet ornement du kyste, un mécanisme déjà reconnu par l'un de nous pour la sécrétion des épines creuses du squelette des Silicoflagellés (1), ou pour les spicules de divers Radiolaires. C'est au niveau du film de surface du cytoplasme que les molécules de silice seraient ainsi excrétées.

(1) R. Hovasse, *Résultats des Campagnes Scientifiques par Albert* Ier, fasc. 107, 1946.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Tumeurs d'insectes provoquées par l'acide folique.* Note de Mlle **Colette L'Hélias**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans une étude précédente (1), la présence de dérivés ptéridiniques avait pu être décelée dans la *pars intercerebralis* et le complexe rétrocérébral des Phasmes *Carausius* et *Clitumnus*. Les substances extraites de ces organes par électrophorèse, réinjectées à ces animaux entraînent des modifications physiologiques importantes, de même que l'acide folique de synthèse; d'une part, elles provoquent des modifications pigmentaires chez les animaux opérés, mélanisation chez les cardiacotomisés, teinte jaune cuivrée de la cuticule chez les allatectomisés, d'autre part, une accélération de la croissance dans le sens de la différenciation adulte.

Ces manifestations physiologiques m'avaient amenée à penser que la formation des dérivés ptéridiniques dans le cerveau et le complexe rétrocérébral excitent la glande de métamorphose par leur action sur le métabolisme et provoquent la prolifération cellulaire, prolifération contrôlée pendant la vie larvaire par l'équilibre de deux facteurs ptéridiniques, l'un accélérateur de la division cellulaire, l'autre freinateur, sécrété par les *corpora allata*, le contrôle exercé sur la division des cellules permettant à celles-ci d'acquérir une structure spéciale et de se différencier. En l'absence du facteur des *corpora allata*, dans les périodes d'inactivité, l'apport d'excès de ptérines doit entraîner des proliférations désordonnées et même aboutir à des tumeurs. Aussi, ai-je utilisé des chrysalides de Pieridæ, à l'état de diapause hivernale, où la sécrétion des *corpora allata* est stoppée et la glande prothoracique rendue inactive par la présence du facteur « diapausant » sous-œsophagien.

J'ai donc pratiqué les injections d'acide folique sur des chrysalides de *Pieris brassicæ*, venant de se nymphoser au mois de septembre. Sur une centaine d'animaux injectés, une vingtaine meurent un mois ou six semaines après l'injection, les autres meurent tous trois mois plus tard, à quelques jours d'intervalle. Les animaux disséqués révèlent des désordres graves, présence de mélanomas noirs, localisés d'abord au point d'injections (base du thorax), puis se ramifiant dans l'abdomen, métastases péricardiales.

1. La tumeur primaire, développée au point de l'injection se ramifie dans le thorax et les tissus voisins. L'épithélium et le corps gras sont envahis par les pigments mélaniques et dégénèrent. Ces ramifications donnent lieu à des proliférations locales le long du vaisseau dorsal, d'une part à partir des éléments sanguins qui se multiplient et se divisent d'une manière désordonnée autour de proliférations de la paroi aortique qui s'épaissit et se replie, d'autre part, à partir des cellules péricardiales qui englobent normalement les produits de déchets et qui contiennent chez les Piérides témoins, quelques grains de pigments orangés. Après injection d'acide folique, il y a apparition de nombreux noyaux dans le syncytium qui augmente de volume à son tour et progressivement se trouve bourré de pigments bruns à tel point qu'on ne peut plus apercevoir de cytoplasme libre, puis il y a formation de noyaux énormes, ronds ou pulrilobés par fusion des petits noyaux. Le volume de ces géants peut dépasser 10 à 15 fois la taille normale. Le syncytium acquiert les proportions correspondantes et se replie en lobes multiples et tourmentés si bien que l'ensemble des cellules péricardiales, le long du vaisseau dorsal prend un aspect foliacé qui rappelle curieusement le sarcome « en chou-fleur » chez l'Homme.

2. Les mélanomas secondaires se présentent au moment de la mort de l'animal sous forme de morulas pigmentées de brun, masses acellulaires d'ailleurs, la phase finale se traduisant en effet, par la dégénérescence complète des cellules. Seuls, restent les pigments mélaniques. Ces tumeurs secondaires se localisent dans le corps gras, sous le septum péricardial.

Il faut d'ailleurs remarquer que les testicules présentent une pigmentation rouge beaucoup plus intense, les cellules de la tunique interne s'hypertrophiant et évoluant parallèlement aux cellules péricardiales.

Ces tumeurs et ces métastases rappellent les mélanomas « spontanés » de la Drosophile, décrits par Stark (1919) et Russell (1940). L'acide folique donne donc chez *Pieris brassicæ* des tumeurs que je n'ai pas trouvé chez les témoins, amenant un déséquilibre grave par un apport de facteur accélérateur de la prolifération cellulaire alors que les *corpora allata* qui devraient régulariser cette multiplication ont cessé toute activité. Ces résultats se rapprochent des observations de Burdette (1954) qui constate l'apparition de tumeurs dans certaines souches de Drosophiles (*tu*), présen-

tant une déficience de l'anneau de Weismann; les larves deviennent géantes ou se transforment en pupes, mais ne se métamorphosent jamais et présentent très souvent des mélanomas diversement localisés. L'incidence de ces tumeurs est beaucoup plus grande que chez les Drosophiles à anneau de Weismann normal. De même Pflugfelder (1938) par ablation des *corpora allata* provoquait la prolifération de certains tissus chez les Phasmes opérés,

Deux faits se dégagent de ces expériences : 1° L'acide folique suffit pour entraîner un processus pathologique chez des chrysalides en diapause. ce qui prouve que les ptérines jouent un rôle de première importance dans le déclenchement de la division cellulaire; 2° La présence de ptérine dans le complexe rétrocérébral, dans les régions neurosécrétrices, les modifications qu'entraînent ces substances dans le métabolisme en contrôlant, en particulier, la synthèse des acides nucléiques, lorsqu'on les injecte à des Phasmes cardiaco ou allatectomisés montrent qu'elles sont directement liées aux neurosécrétions du complexe rétrocérébral, donc au contrôle hormonal de la croissance. Ces facteurs dérivant les uns des autres, exercent une activité d' « antimétabolites » et leur compétition maintient l'équilibre organique de l'animal qui permet à celui-ci de mener à bien sa croissance. Lorsque l'équilibre est rompu par la suppression de l'un des facteurs ou l'apparition d'un excès de facteurs voisins, on passe du processus normal de division cellulaire à une prolifération anarchique des tissus. De plus, les propriétés photoréceptrices de ces ptérines peuvent expliquer les variations normales du métabolisme et l'intervention de facteurs extérieurs trop violents (chaleur, lumière, ultraviolet) peut entraîner par modifications de l'équilibre de ces ptérines les proliférations pathologiques de certains tissus. La présence des substances photosensibles dans le complexe *pars intercerebralis-cardiaca-allata* est peut-être la clé des stimulis qui déclenchent les réactions en chaînes cancérigènes et le parallélisme qui existe entre le complexe rétrocérébral et le système hypothalamo-hypophysaire des Vertébrés permettrait sans doute de généraliser cette hypothèse.

(1) C. L'Hélias, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1114; M. Stark, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 5, 1919, p. 573; E. Russell, *J. Exp. Zool.*, **84**, 1940, p. 362; W. J. Burdette, *Nat. Can. Inst.*, **15**, 1954, p. 367; O. Z. Pflugfelder, *Wiss. Zool.*, **152**, 1938, p. 159-184.

(*Laboratoire de Génétique évolutive, C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise*).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Réduction des nitrates et assimilation du glucose par* Chlorella pyrenoïdosa. Note de MM. **Minh-Nguy Thang** et **Bernard Lubochinsky**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Certains auteurs ont montré qu'à l'obscurité, le quotient respiratoire (QR) des chlorelles est augmenté pendant la réduction des nitrates (1), et pen-

dant l'assimilation simultanée des nitrates et du glucose ([2]). En outre, Warburg et Negelein ([1]) ont trouvé que le rapport entre l' « extra-CO_2 » (différence entre le CO_2 dégagé en présence et en absence de nitrate) et NH_3 formé par la réduction des nitrates correspondait à l'équation :

$$\text{(A)} \qquad NO_3H + H_2O + 2C = NH_3 + 2CO_2.$$

D'autre part J. Myers ([3]) a remarqué qu'à l'obscurité, le QR du glucose des chlorelles est nettement supérieur à l'unité, et peut atteindre 1,6. Avec la technique manométrique, il a établi que dans une suspension de chlorelles en présence de glucose il y a une molécule d'oxygène absorbé par molécule de substrat disparu.

Nous avons repris ces expériences avec *Chlorella pyrenoïdosa* cultivée à 23° C dans un milieu constitué par une solution de Knop à laquelle on ajoute la solution d'oligoéléments de Vicki ([4]). Les expériences sont faites à l'obscurité à 23° C, en présence d'air avec une suspension de chlorelles dans son milieu de culture sans nitrate à pH 4,8. Le dégagement et l'absorption de gaz carbonique et d'oxygène sont mesurés dans les manomètres de Warburg.

Le dosage de glucose se fait suivant Hagedorn et Jensen ([5]). Les nitrates sont déterminés après réduction en ammoniaque selon une méthode mise au point dans notre laboratoire.

Les résultats suivants ont été mis en évidence :

1° Nous avons constaté, que la disparition du glucose est plus grande en présence de nitrates qu'en leur absence.

L' « extra-glucose » (différence entre le glucose disparu en présence et en absence de nitrate) est supérieur de 45 % à celui qui est nécessaire pour réduire les nitrates d'après l'équation (A) que nous écrivons sous la forme suivante :

$$\text{(B)} \qquad \frac{1}{3}C_6H_{12}O_6 + NO_3H = NH_3 + 2CO_2 + H_2O.$$

TABLEAU I.

Bilan d'une expérience.

Chlorelles : 30 μl; nitrate : 7 μM; glucose : 15 μM; volume : 2,8 ml; temps : 140 mn.
Les chiffres sont exprimés en micromolécules par fiole de Warburg.

Expérience.	Nitrate réduit.	Glucose disparu.	« Extra-glucose ».	CO_2 dégagé.	« Extra-CO_2 ».	O_2 absorbé.	QR.
Glucose seul.......	–	4,83	–	12,86	–	12,10	1,06
Glucose + NO_3.....	1,78	6,18	1,35	15,73	2,87	12,30	1,28

2° Si l'on compare les quantités de CO_2 formé et de glucose disparu, on constate que seulement 1/2 à 1/3 du glucose disparu est dégradé en CO_2 (tableau II). En effet, le rapport CO_2/glucose est entre 2 à 3 au lieu de 6 théoriquement.

TABLEAU II.

Rapports.	« Extra-glucose » / Nitrate réduit.	« Extra-CO_2 » / Nitrate réduit.	CO_2 dégagé / Glucose disparu.
Théorique........	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{1}$	$\frac{6}{1}$
Trouvé...........	$\frac{1,35}{1,78}=\frac{1}{1,32}$	$\frac{2,87}{1,78}=\frac{1,61}{1}$	$\frac{15,73}{6,18}=\frac{2,55}{1}$

3° Le rapport stéchiométrique extra CO_2/NO_3 réduit (tableau II) ne correspond pas à la théorie (1,6 au lieu de 2). On a donc un chiffre trop faible d'« extra-CO_2 ». Il faut alors admettre, soit que le QR en présence des nitrates, déduction faite du CO_2 résultant de cette réduction, est inférieur à celui qu'on observe lors de la respiration du glucose en absence de nitrate (tableau III), soit l'équation de Warburg étant toujours valable, qu'elle ne s'applique pas intégralement et qu'il se forme des dérivés intermédiaires plus oxydés non utilisés.

TABLEAU III.

	Glucose + nitrate.	(Glucose + nitrate)-« extra-CO_2 » théorique (*).
QR.............	1,28	$\frac{15,73-(1,78\times 2)}{12,30}=0,98$

(*) L'« extra-CO_2 » théorique correspond, d'après l'équation (B), au nitrate diparu × 2.

Ainsi, si la réduction des nitrates par les chlorelles à l'obscurité s'effectue bien grâce à l'hydrogène cédé par le glucose, elle se complique de réactions qui se surajoutent et que seules les mesures de QR ne suffisent pas à élucider.

(1) *Biochem. Z.*, **110**, 1920, p. 66.
(2) M. CRAMER et J. MYERS, *J. Gen. Physiol.*, **32**, 1948, p. 93.
(3) *J. Gen. Physiol.*, **30**, 1946, p. 217.
(4) E. AUBEL et M. N. THANG, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 599.
(5) *Pratical Physiol. Chem.* (Hawk, Oser et Summerson), p. 528.

HYGIÈNE. — *Sur les rapports de la teneur en pollens et en champignons de l'atmosphère paloise avec les conditions météorologiques locales.* Note de Mme **MARGUERITE GOURMEL** et MM. **ROBERT BAUTE**, **LOUIS BELLOCQ** et **JEAN CANELLAS**, présentée par M. Léon Binet.

L'étude des données météorologiques journalières montre que les fortes récoltes, soit de pollens, soit de champignons se produisent pour des « types de temps » caractéristiques et différents. Exceptionnellement, lors de la succession immédiate des deux *régimes* décrits, il peut être recueilli le même jour de grandes quantités de pollens et de champignons.

Au cours d'un travail sur la flore mycologique et pollinique de l'atmo-

sphère paloise, nous avons été amenés à étudier les conditions climatologiques correspondant aux récoltes importantes de pollens et de champignons.

Les pollens sont recueillis régulièrement à l'aide de lames enduites d'un mélange de vaseline et de paraffine, ces lames sont changées toutes les 24 h; pour les moisissures, des boîtes de Pétri contenant du milieu de J.-P. Martin sont exposées chaque jour pendant 10 mn à 9 h T. U. Sur les graphiques quotidiens figurent le nombre des grains de pollen récoltés et celui des colonies de champignons développées dans les boîtes de Pétri après quelques jours de culture. Le laboratoire de Physique fournit chaque jour les données suivantes : température maximum, température minimum, température moyenne, amplitude (maximum-minimum), nature des masses d'air, insolation, humidité à 9 h T. U. et à 15 h T. U., précipitations.

Nous nous sommes attachés plus spécialement à l'étude des conditions climatiques correspondant aux points caractéristiques des courbes de récolte. De cet examen, il ressort que les conditions convenant aux maximums relatifs de pollens et de champignons sont en général assez différentes; exceptionnellement ces maximums se produisent le même jour.

Maximums mycologiques. — Ces points caractéristiques semblent dans l'état actuel de nos connaissances assez étroitement liés aux divers facteurs climatiques. Les maximums se produisent essentiellement avec des masses d'air *Polaire maritime froid* et *Arctique maritime*, c'est-à-dire avec flux de secteur Ouest et surtout de Nord-Ouest, qui amènent un temps couvert et pluvieux. Les autres observations en découlent : humidité en général élevée, insolation faible, précipitations soit le jour de la récolte, soit la veille, soit pendant ces deux jours. Quant à la température, la valeur de l'amplitude journalière semble significative : les points caractéristiques se situent, en effet, soit au moment où l'amplitude est faible, soit le jour suivant.

Maximums polliniques. — Les rapports semblent ici moins précis que dans le cas précédent, mais nous devons noter que les fortes récoltes sont effectuées avec des masses d'air *Tropical continental* ou *Tropical maritime*, c'est-à-dire avec flux de Sud-Est à Sud et de Sud à Sud-Ouest. Ces masses d'air entraînent un temps doux ou chaud, l'insolation est en général élevée, l'humidité faible, l'amplitude journalière forte.

Concomitance des maximums. — A côté de ces conditions types, il peut exceptionnellement se produire le même jour un maximum de pollens et un maximum de moisissures. Ces phénomènes sont encore trop peu nombreux pour que nous puissions fixer avec précision leurs conditions climatériques; ils semblent survenir lors d'un *changement de régime météorologique* établissant les critères favorables à de fortes récoltes ou de champignons ou de pollens aux lieux et place des conditions inverses : c'est

ainsi que le 25 septembre 1956 une masse d'air *Tropical maritime instable* était remplacée par de l'air *Polaire maritime froid*, en même temps avait lieu une forte récolte de pollens et de moisissures; le 6 février 1957 un changement analogue amenait le même jour une double récolte identique.

Ces différentes observations découlent de résultats préliminaires. Il nous a semblé utile de les signaler dès maintenant, car les divers auteurs qui nous sont antérieurs établissent seulement de très vagues relations entre leurs différentes déterminations. Nos recherches doivent se poursuivre plusieurs années; nous espérons pouvoir donner par la suite plus de précisions sur les différents points évoqués.

(*Centre de Recherches Climatologiques, Pau.*)

La séance est levée à 15 h 55 m.

L. B.